

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121414

(P2002-121414A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマート* (参考)

C 0 9 B 67/20

C 0 9 B 67/20

F 2 C 0 5 6

G 2 H 0 8 6

K 4 J 0 3 9

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

B

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-211417(P2001-211417)

(71) 出願人 000005201

(22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(31) 優先権主張番号 特願2000-216511(P2000-216511)

(72) 発明者 山之内 淳一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

(32) 優先日 平成12年7月17日 (2000.7.17)

フイルム株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

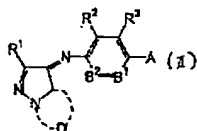
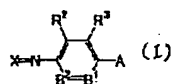
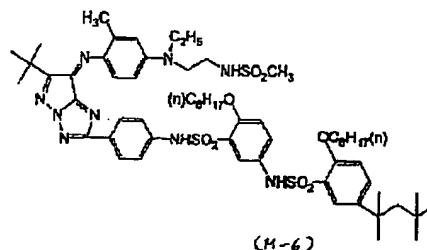
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発色性と色調、写真画質用紙へのインク浸透性、耐水性、画像堅牢性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、該着色組成物を含むインクジェット記録用インク等を提供する。

【解決手段】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含む着色微粒子分散物と、ポリマーラテックスとを含有してなる着色組成物。ポリマーラテックスは主鎖又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するものが好ましく、油性染料としては一般式 I、特にマゼンタ染料としては一般式 I I、例えば式 M-6 の油性染料が好ましい。



【特許請求の範囲】

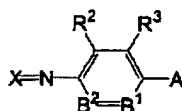
【請求項1】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含む着色微粒子分散物と、ポリマーラテックスとを含有してなることを特徴とする着色組成物。

【請求項2】 ポリマーラテックスが、その主鎖又は側鎖にエチレン性不飽和基を有する請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 油性染料が、下記一般式(I)で表される請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化1】

一般式(I)

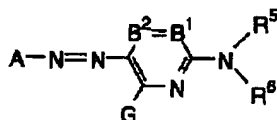


前記一般式(I)において、Xはカラー写真カプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表し、 B^1 は $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表し、 B^2 は $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表し、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{61}$ 、 $-SR^{62}$ 、 $-CO_2R^{63}$ 、 $-OCOR^{64}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-CONR^{67}R^{68}$ 、 $-SO_2R^{69}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、及び R^6 と R^7 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項4】 油性染料が、下記一般式(M-I)で表される請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化2】

一般式(M-I)



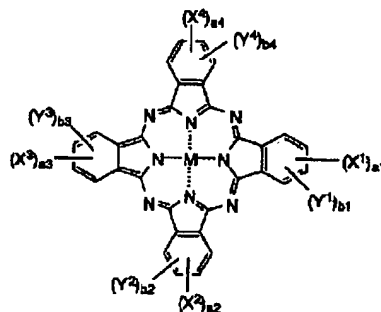
前記一般式(M-I)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。 B^1 及び B^2 は、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表す。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有して

いてもよい。 G 、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^2 、又は R^5 と R^6 が結合して5員乃至6員環を形成してもよい。

【請求項5】 油性染料が、下記一般式(C-I)で表される請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化3】

一般式(C-I)



前記一般式(C-I)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし、 R^{21} 、 R^{22} の両方が水素原子であることはない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々一価の置換基を表す。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表す。 $a^1 \sim a^4$ は、各々独立に、0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は、各々独立に、0～4の整数を表

す。ただし、 $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。

【請求項6】疎水性高沸点有機溶媒の25℃における比誘電率が3～12の範囲である請求項1から5のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項7】着色微粒子分散物における分散粒子の平均粒子径が100nm以下である請求項1から6のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項8】請求項1から7のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項9】請求項8に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項10】記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有してなる請求項9に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な油性染料を含む着色組成物、該着色組成物を含有してなるインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法に関し、さらに詳しくは、記録画像の品質が高く、耐水性及び画像堅牢性に優れ、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同8-183920号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ることや、前記顔料インクや染料

インクの分散物は保存安定性に欠けること、並びにインク吐出口での目詰まりを起こしやすいこと、等の問題がある。また、最近のインクジェット技術の高画質化志向の高まりによって使用されるようになった、表面に多孔質無機顔料を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」と称することがある。）においては、前記顔料や染料を用いた水性インクは染込み性に乏しく、手で擦ると表面から前記染料や顔料が剥離し易いという問題がある。

10 【0005】また、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ポリウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらに記載の分散物では、所望の濃度に染料を内包すると分散安定性に優れた着色粒子が得られにくいという欠点を有しており、また、前記同様、染料の剥離について問題がある。

【0006】さらに、特開平10-279873号公報には、アクリル系ポリマーと油性染料とを有機溶媒に溶かし、分散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る方法が開示されているが、記録画像の品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や、連続記録における安定性において問題があり、また、分散物の経時安定性も十分とはいえない、という問題がある。

【0007】一方、特公平5-76977号公報には、水への溶解度が小さく、比重が水に近い有機溶媒に油性染料を溶解し分散せしめたインク組成物が開示されているが、ここで規定された有機溶媒は、一般に油性染料との相溶性が不十分であるため記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出し、ノズルの目詰まりの原因となることが明らかになった。また、開示されている油性染料の色調の不充分さに基づく色再現性の問題や、得られる画像の保存安定性が不十分であるという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ耐水性、画像堅牢性にも優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ耐水性、画像堅牢性にも優れるインクジェット記録用イ

シク、及び、該インクジェット記録用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含む着色微粒子分散物と、ポリマーラテックスとを含有してなることを特徴とする着色組成物である。

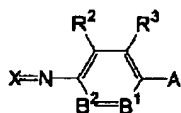
<2> ポリマーラテックスが、その主鎖又は側鎖にエチレン性不飽和基を有する前記<1>に記載の着色組成物である。

<3> 油溶性染料が、下記一般式(I)で表される前記<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

【0010】

【化4】

一般式(I)



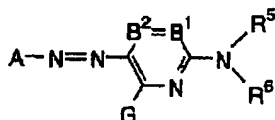
前記一般式(I)において、Xはカラー写真カプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表し、 B^1 は $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表し、 B^2 は $-C(R^7)-$ 又は $-N=$ を表し、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{61}$ 、 $-SR^{62}$ 、 $-CO_2R^{63}$ 、 $-OCOR^{64}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-CONR^{67}R^{68}$ 、 $-SO_2R^{69}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、及び R^6 と R^7 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0011】<4> 油溶性染料が、下記一般式(M-1)で表される前記<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

【0012】

【化5】

一般式(M-1)



【0013】前記一般式(M-1)において、Aは、5 50

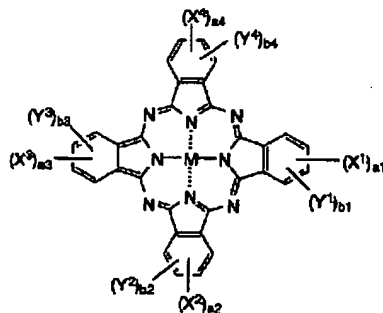
員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。 B^1 及び B^2 は、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表す。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 G 、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5員乃至6員環を形成してもよい。

【0014】<5> 油溶性染料が、下記一般式(C-1)で表される前記<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

【0015】

【化6】

一般式(C-1)



【0016】前記一般式(C-1)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテ

ロ環基を表す。R²¹及びR²²は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし、R²¹、R²²の両方が水素原子であることはない。Y¹、Y²、Y³及びY⁴は、各々一価の置換基を表す。a¹～a⁴、b¹～b⁴は、各々X¹～X⁴、Y¹～Y⁴の置換基数を表す。a¹～a⁴は、各々独立に、0～4の整数を表し、b¹～b⁴は、各々独立に、0～4の整数を表す。ただし、a¹～a⁴の総和は2以上である。

【0017】<6> 疎水性高沸点有機溶媒の25℃における比誘電率が3～12の範囲である前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色組成物である。

<7> 着色微粒子分散物における分散粒子の平均粒子径が100nm以下である前記<1>から<6>のいずれかに記載の着色組成物である。

<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<9> 前記<8>に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

<10> 記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有してなる前記<9>に記載のインクジェット記録方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0019】(着色組成物)本発明の着色組成物は、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含む着色微粒子分散物と、ポリマーラテックスとを含有してなる。前記着色微粒子分散物は、油性染料と沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒の少なくともそれぞれ1種を、水性媒体中に分散することにより得られる。即ち、前記着色微粒子分散物は、油性染料と疎水性高沸点有機溶媒とが、水性媒体中に微粒子状の着色微粒子分散物として分散され、乳化分散状態で存在しているものである。なお、本発明における「水性媒体」とは、水、又は少量の水混和性有機溶剤と水との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0020】<油性染料>ここでは、前記着色組成物に含有される油性染料について説明する。本発明に使用可能な油性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物

類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノロン染料、アントラキノロン染料等のようなキノン系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0021】本発明に使用可能な油性染料のうちマゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノロン、アントラキノロン、アントラピリドン等のようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0022】本発明に使用可能な油性染料のうちシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノロン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0023】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0024】前記油性染料の中でも、好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。例えば、C. I. ソルベント・ブラック3、7、27、29及び34；C. I. ソルベント・イエロー14、16、19、29、30、56、82、93及び162；C. I. ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、49、51、72、73、109、122、132及び218；C. I. ソルベント・バイオレット3；C. I. ソ

ルベント・ブルー2, 11, 25, 35及び70; C. I. ソルベント・グリーン3及び7;並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が好ましい。これらの中でも、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow129、Oil Yellow105、Oil Pink312、Oil Red5B、Oil Scarlet308、Vali Fast Blue2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)等がより好ましい。

【0025】また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。例えば、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368;並びにC. I. ディスパーズグリーン6:1及び9等が好ましい。

【0026】また、前記油溶性染料の中でも、後述する一般式(I)、一般式(M-I)、及び一般式(C-I)で表される化合物が好ましい。また、これらの中でも、マゼンタ色素、シアン色素においては、一般式(M-I)及び一般式(C-I)で表される化合物が特に好ましい。

【0027】以下に、一般式(I)で表される化合物の説明をする。なお、下記一般式(I)の各基のうち、少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が

特に好ましい。

【0028】

【化7】

一般式(I)



【0029】前記一般式(I)において、Xは、カラー写真カプラーの残基を表す。Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。前記R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。Aとしては、 $-NR^4R^5$ が好ましい。R⁴及びR⁵としては、各々独立に、水素原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基及び炭素原子数1~18の置換アルキル基が特に好ましい。

【0030】前記一般式(I)において、B¹は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。B¹及びB²が、同時に $-N=$ とならないのが好ましく、B¹が $=C(R^6)-$ であり、B²が $-C(R^7)=$ であるのがより好ましい。

【0031】前記一般式(I)において、R²、R³、R⁶及びR⁷は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰及びR⁷¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0032】これらの中でも、R²及びR⁷としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 及び $-NR^{70}SO_2R^{71}$ が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 及び $-NR^{68}COR^{69}$ がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基及び炭素原子数1~10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数1~4の置換アルキル基が最も好ましい。

【0033】また、これらの中でも、R³及びR⁶としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基及び炭素原子数1~10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原

子、炭素原子数1～4のアルキル基及び炭素原子数1～4の置換アルキル基が最も好ましい。

【0034】前記一般式(I)において、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、及び R^6 と R^7 は、互いに結合して環を形成してもよい。該環を形成する組み合わせとしては、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 の組み合わせが好ましい。

【0035】 R^2 と R^3 、又は R^6 と R^7 が、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、芳香族環(例えば、ベンゼン環等)又は、不飽和複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環等)が好ましい。 R^3 と R^4 、又は R^5 と R^6 が、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が好ましい。 R^4 と R^5 が互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が好ましい。

【0036】本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。前記アルキル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキル基における炭素原子数は1～20が好ましく、1～18がより好ましい。前記置換アルキル基におけるアルキル部分は、上記アルキル基の場合と同様である。前記アルケニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルケニル基の炭素原子数は2～20が好ましく、2～18がより好ましい。前記置換アルケニル基におけるアルケニル部分は、上記アルケニル基の場合と同様である。前記アルキニル基の炭素原子数は2～20が好ましく、2～18がより好ましい。前記置換アルキニル基におけるアルキニル部分は、上記アルキニル基の場合と同様である。前記アラルキル基及び置換アラルキル基におけるアリール部分は、下記アリール基の場合と同様である。前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が挙げられる。前記 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} 及び R^{120} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。前記置換アラルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基の置換基の例と

同様のものが挙げられる。

【0037】本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。前記置換アリール基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が挙げられる。前記 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{128} 、 R^{129} 及び R^{130} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、又は芳香族基を表す。

【0038】本明細書において、複素環基としては、飽和複素環又は不飽和複素環を有する基の双方が含まれる。複素環は、5員又は6員環であるのが好ましい。また、複素環には、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。該複素環におけるヘテロ原子としては、例えば、ホウ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子等が挙げられる。その中でも、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。該複素環を構成する原子のうち、炭素原子が遊離の原子価(一価)を有する(複素環基は炭素原子において結合する)複素環基が好ましい。前記飽和複素環としては、例えば、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1,3-ジオキサラン環及び1,3-チアゾリジン環が挙げられる。前記不飽和複素環としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が挙げられる。また、前記複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。前記 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} 及び R^{140} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0039】前記カプラーとしては、以下のカプラーが好ましい。イエローカプラーとしては、米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国特許3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許249,473A号、同502,424A号の式(I)、(II)で表されるカプラー、同513,496A号の式(1)、(2)で表されるカプラー(特に18頁のY-28)、同568,037A号のクレーム1の式(I)で表されるカプ

ラー、米国特許5,066,576号のカラム1の45～55行の一般式(I)で表されるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表されるカプラー、欧州特許498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)、同447,969A1号の4頁の式(Y)で表されるカプラー(特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁))、米国特許4,476,219号のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表されるカプラー(特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19))が挙げられる。

【0040】マゼンタカプラーとしては、米国特許4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許73,636号、米国特許3,061,432号、同3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、同No.24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開WO88/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)、欧州特許456,257号の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73、-75(139頁)、同486,965号のM-4、-6(26頁)、M-7(27頁)、同571,959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、が挙げられる。

【0041】シアンカプラーとしては、米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843号のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7,10(35頁)、34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラーが挙げられる。

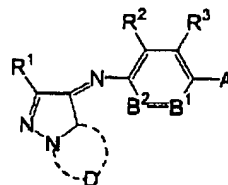
【0042】その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)、EP355,660A(4頁、5頁、45頁、47頁)記載のカプラーも有用である。

【0043】前記一般式(I)で表される化合物の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式(II)で表される化合物がさらに好ましい。

【0044】

【化8】

一般式(II)



【0045】前記一般式(II)において、R¹は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。また、R²、R³、A、B¹、及びB²は、前記一般式(I)の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同様である。

【0046】前記一般式(II)において、Dは、5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、少なくとも1つの置換基で置換されていてもよい。また、前記複素環は、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。Dで表される5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群における、少なくとも1つの置換基としては、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR⁸¹、-SR⁸²、-CO₂R⁸³、-OCOR⁸⁴、-NR⁸⁵R⁸⁶、-CONR⁸⁷R⁸⁸、-SO₂R⁸⁹、-SO₂NR⁹⁰R⁹¹、-NR⁹²CONR⁹³R⁹⁴、-NR⁹⁵CO₂R⁹⁶、-COR⁹⁷、-NR⁹⁸COR⁹⁹及び-NR¹⁰⁰SO₂R¹⁰¹が挙げられる。R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵、R⁸⁶、R⁸⁷、R⁸⁸、R⁸⁹、R⁹⁰、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁷、R⁹⁸、R⁹⁹、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0047】前記一般式(II)において、R¹としては、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹、-SR¹²、-NR¹⁵R¹⁶、-SO₂R¹⁹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-NR²⁸COR²⁹及び-NR³⁰SO₂R³¹が好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹及び-NR¹⁵R¹⁶がより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、及び置換ジアルキルアミノ基がさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基及び炭素原子数6～10の置換アリール基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基及び炭素原子数1～6の置換アルキル基が最も好ましい。

【0048】前記一般式(II)において、Aとしては、

15

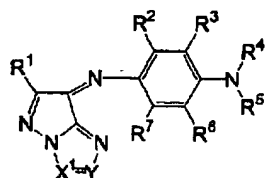
—NR⁴R⁵が好ましい。また、Dとしては、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環がより好ましい。

【0049】前記一般式(II)で表される化合物の中でも、下記一般式(III)で表される油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が特に好ましい。

【0050】

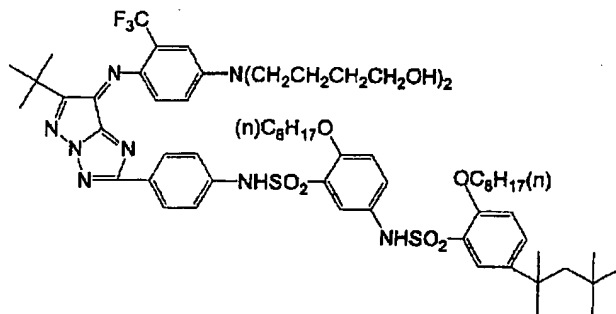
【化9】

一般式(III)

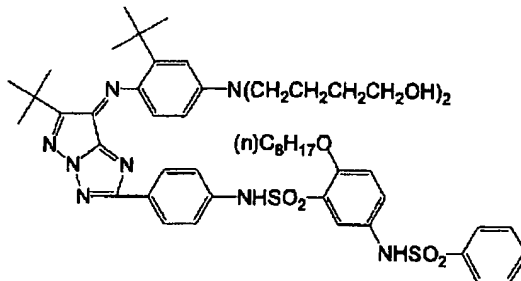


【0051】前記一般式(III)において、R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, 及びR⁷は、前記一般式(II)の場合と同義である。また、X¹及びYは、各々独立に、—C(R⁸)=又は—N=を表す。R⁸は、水素原子、脂*20

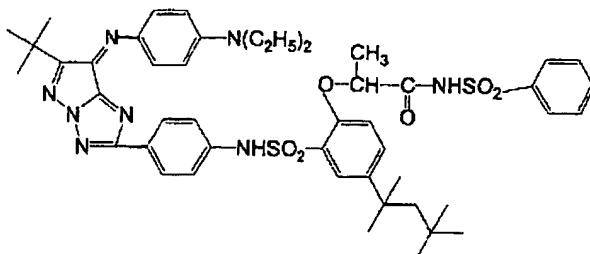
M-1



M-2



M-3



【0056】

16

*脂肪族又は芳香族基を表す。X¹及びYの一方は必ず—N=である。ただし、X¹及びYが同時に—N=となることはない。

【0052】前記一般式(III)において、R⁸としては、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基が好ましく、水素原子、炭素数1~150の置換アルキル基及び炭素数6~150の置換アリール基がより好ましく、炭素数1~100の置換アルキル基及び炭素数6~100の置換アリール基が特に好ましい。

【0053】前記一般式(III)で表される化合物の中でも、X¹が—N=であり、Yが—C(R⁸)=となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

【0054】次に、前記一般式(II)で表されるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物(M-1~16)を以下に示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

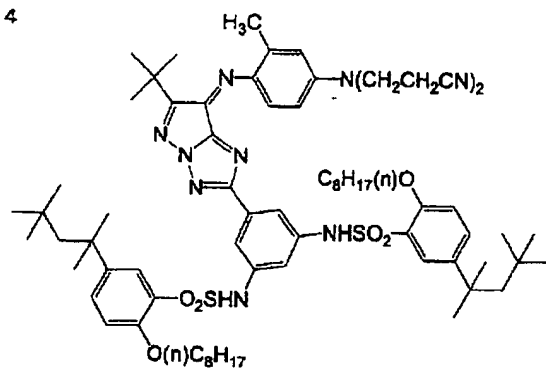
【0055】

【化10】

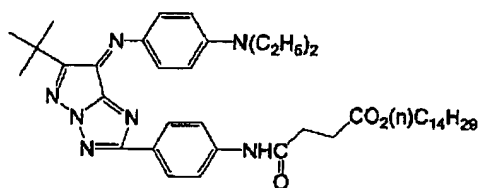
17

18

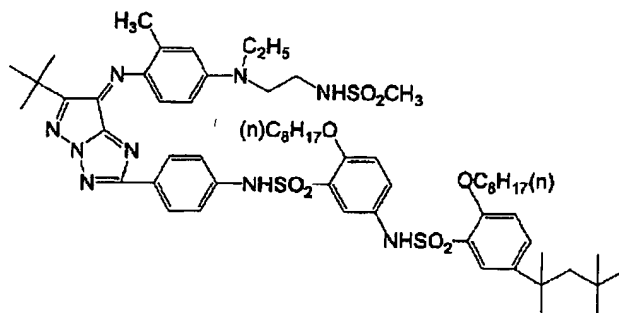
M-4



M-5



M-6

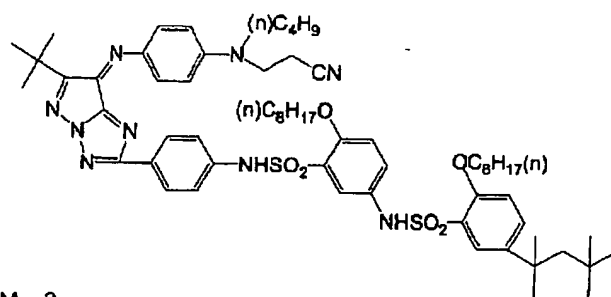


【0057】

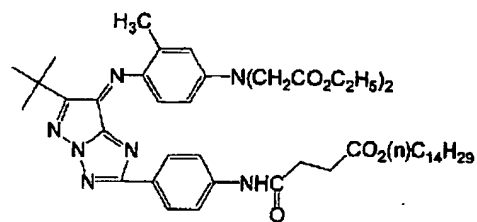
30 【化12】

19
M-7

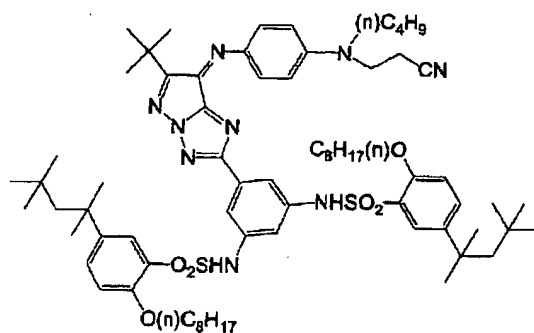
20



M-8



M-9



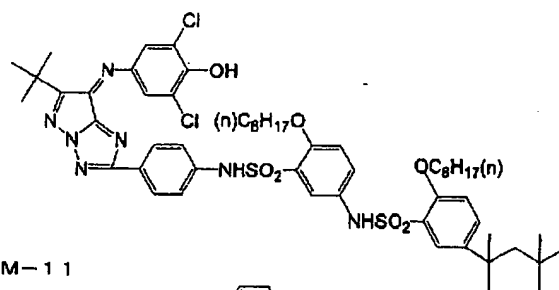
【0058】

30 【化13】

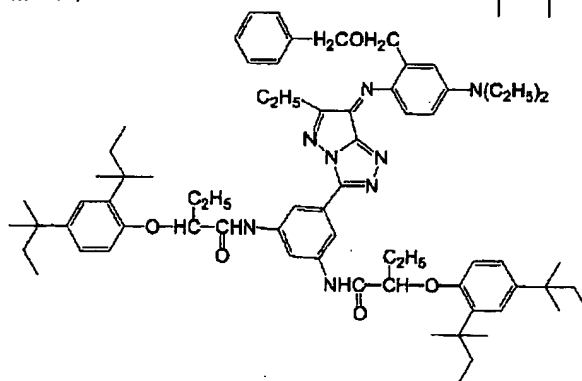
21

22

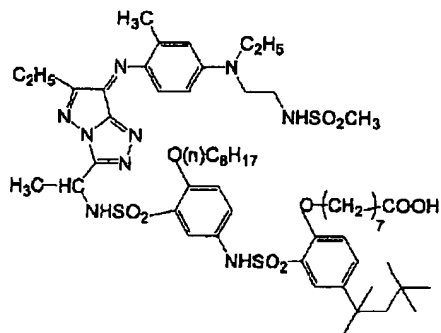
M-10



M-11



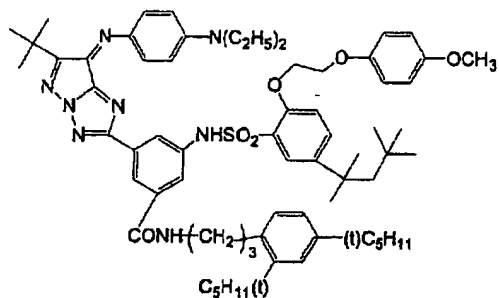
M-12



【0059】

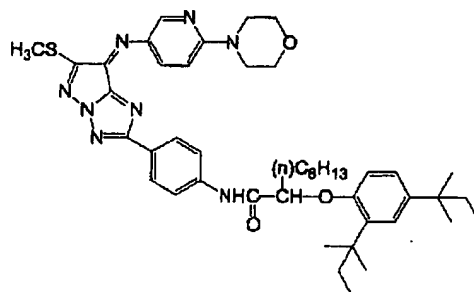
【化14】

23
M-13

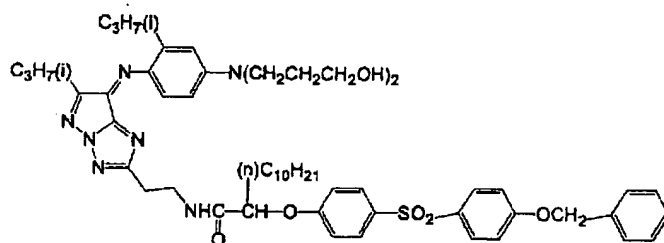


24

M-14



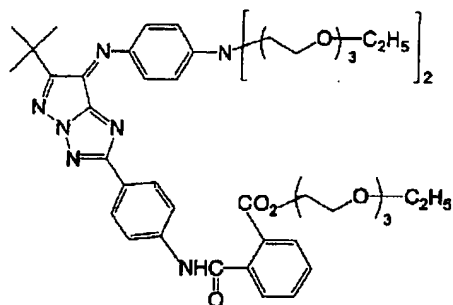
M-15



【0060】

* * 【化15】

M-16



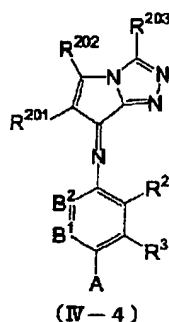
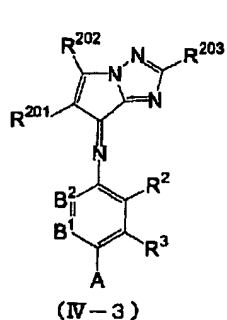
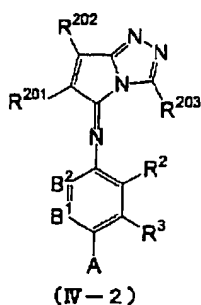
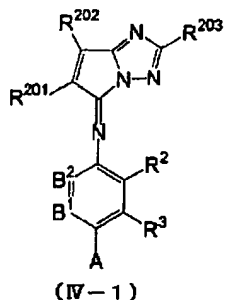
【0061】本発明に使用可能な化合物としては、さらに、特願2000-78491号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0062】前記一般式(II)で表される化合物は、例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願2000-78491号明細書に記載された方法を参考にして、合成することができる。

【0063】また、シアン染料としては、下記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物が、特に好ましく用いられる。

【0064】

【化16】



【0065】前記一般式(IV-1)～(IV-4)において、A、R²、R³、B¹及びB²は、前記一般式(I)の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³は、各々独立に、前記一般式(II)におけるR¹と同義である。R²⁰¹及びR²⁰²は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0066】さらに、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物におけるR²⁰¹が、ハメット置換基定数 σ_p 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物におけるR²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値の和が、0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、特に好ましい。

【0067】ここで、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の色相について説明する。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³、及びR²、R³、A、B¹、B²の組合せにより、さまざまな色相を持つことができる。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹が電子吸引性の置換基であると、そうでない場合と比較して吸収波形がシャープとなり好ましい。そして、前記電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。この点からR²⁰¹としては、アルキル基やアリール基よりも、ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基が好ましく、0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましい。

【0068】前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても、シアン色素としても用いることができるが、シアン色素として用いるのがより好ましい。なお、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても使用することができる。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物をシアン化合物とするためには、R²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上のものが好ましい。この σ_p 値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長となり、人間の目には青色に見え、好ましくない。その中でも、R²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上のものがより好ましい。また、R²⁰¹とR²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値の和は、2.0以下のものが好ましい。

【0069】前記ハメット置換基定数 σ_p 値が、0.30以上の電子吸引性基としては、例えば、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基などが挙げられる。

【0070】さらに詳しくは、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ等)、カルバモイル基[例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル等]、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル等)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル等)、アリールスルフィニル基(例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル等)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル等)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル、ヘプタフロロプロピル等)ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ等)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ等)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ等)、2つ以上の σ_p 値

が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリー

ル基（例えば、2，4-ジニトロフェニル、2，4，6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル等）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル等）が挙げられる。

【0071】前記ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル等）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル等）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル等）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N，N-ジメチルスルファモイル等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル等）などが挙げられる。

【0072】前記ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基（0.66）、ニトロ基（0.78）、メタンスルホニル基（0.72）などが挙げられる。

【0073】前記 R^{201} 及び R^{202} のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上の組合せとしては、 R^{201} がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びハロゲン化アルキル基から選択され、 R^{202} がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基及びハロゲン化アルキル基から選択される組み合わせが好ましい。

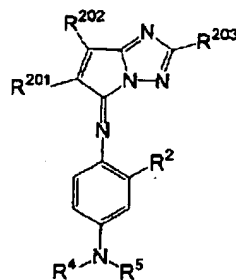
【0074】本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造としては、下記一般式（IV-1a）で表される化合物であって、 R^2 が、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、炭素数1～5のアシルアミノ基、炭素数1～5のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素数2～5のアルコキシカルボニルアミノ基であり、 R^4 及び R^5 が、各々独立に、水素原

子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～18の置換アルキル基であり、 R^{201} 及び R^{202} が、各々独立に、ハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.30以上の電子吸引性基であり、 R^{203} が、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18の置換アルキル基、又は炭素数6～20の置換又は無置換のアリール基であるものが挙げられる。

【0075】そして前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物を、シアン色素として用いる場合には、前記好ましい構造の中でも、 R^{201} と R^{202} のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上の化合物が好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値の和が1.00以上のものがより好ましい。本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のうち、下記一般式（IV-1a）で表される構造であって、 R^2 が、水素原子又はメチル基であり、 R^4 及び R^5 が、各々独立に、炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R^{201} がシアノ基であり、 R^{202} がアルコキシカルボニル基であり、 R^{203} がアリール基であるものが、最も好ましい。

【0076】

【化17】



(IV-1a)

【0077】ここで、本明細書で用いられるハメット置換基定数については、特願平11-365188号明細書に記載があり、本発明の σ_p 値も、その記載の中で定めるものと同義である。

【0078】本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物（C-1～9）を以下に挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

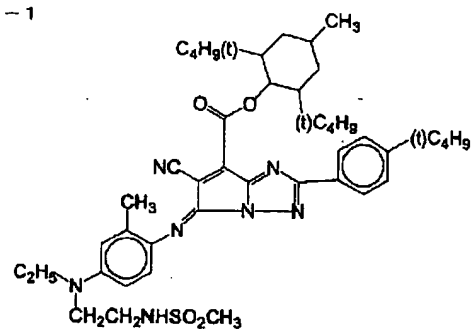
【0079】

【化18】

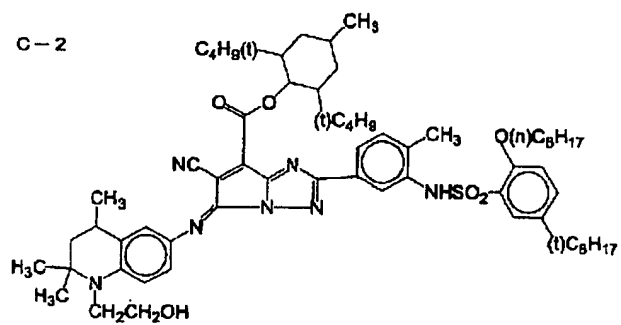
29

30

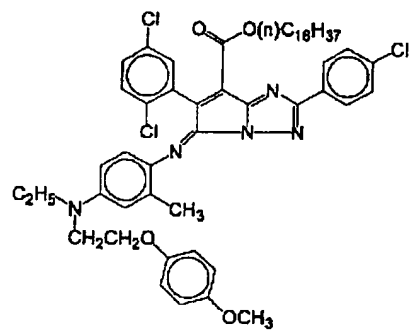
C-1



C-2



C-3

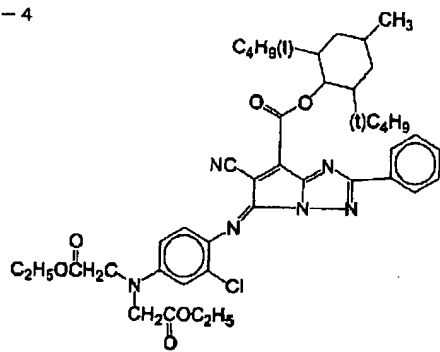


【0080】

【化19】

C-4

31



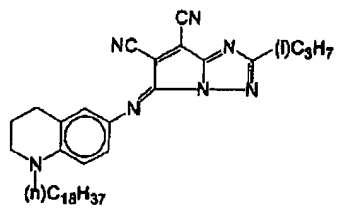
32

[0081]

[化20]

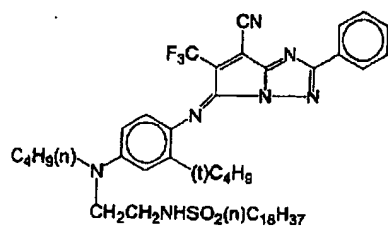
10

C-5



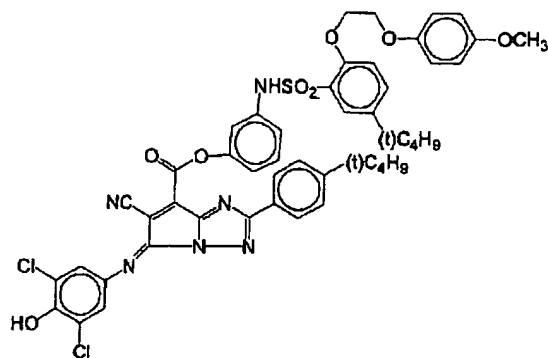
C-6

20



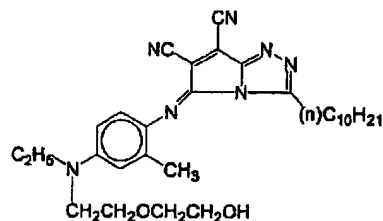
33

C-7

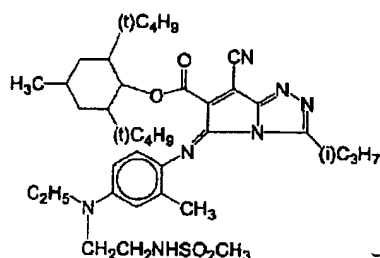


34

C-8



C-9



【0082】本発明に使用可能な化合物としては、さら 30
に特願平11-365188号明細書に記載されている
例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限
定されるものではない。

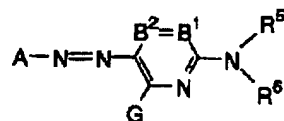
【0083】なお、前記一般式(IV-1)～(IV-4)
で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、特
開平5-177959号、同9-292679号、同1
0-62926号公報、及び特願平11-365188
号明細書に記載の方法を参考に、合成することができ
る。

【0084】本発明における油性染料としては、下記 40
一般式(M-1)で表される化合物(以下、「アゾ染
料」と称する場合がある)を用いることが好ましい。以
下に、本発明の一般式(M-1)で表される化合物につ
いて説明する。

【0085】

【化21】

一般式(M-1)



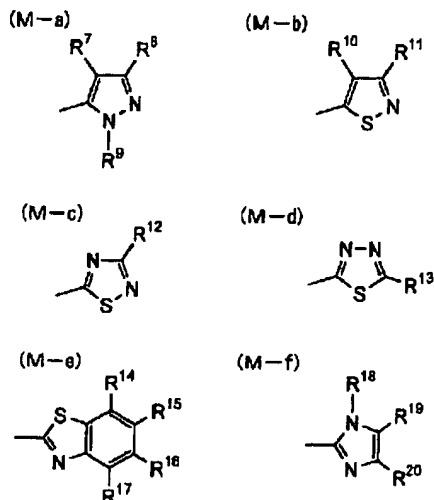
【0086】前記一般式(M-1)において、Aは、5
員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹及びB²
は、B¹が=CR¹を表しB²が-CR²=を表すか、
あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が=CR¹-
又は-CR²=を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素
原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アル
コキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、カル
バモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホ
ニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換
基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立し
て、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複
素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、
アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル
基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアル
コキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモ
イルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニ
50

ルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基

を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。
【0087】本発明の前記一般式(M-I)で表される化合物について詳細に説明する。前記一般式(M-I)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。中でも、下記一般式(M-a)から(M-f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0088】

【化22】



【0089】前記一般式(M-a)～(M-f)の R^7 ～ R^{20} は、後に説明する置換基G、 R^1 及び R^2 と同じ置換基を表す。前記一般式(M-a)～(M-f)のうち、好ましいのは一般式(M-a)及び(M-b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好

ましいのは一般式(M-a)で表されるピラゾール環である。 B^1 及び B^2 は、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表すが、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^5 及び R^6 で表される好ましい置換基には、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、又は複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、 R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0090】G、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0091】Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても

よい。

【0092】 R^1 及び R^2 で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基及びシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。 R^1 と R^5 、又は、 R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。 A 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 G で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、前記 G 、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0093】以下、 G 、 R^1 及び R^2 で表される置換基について詳しく説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラキル基、及び置換アラキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラキル基及び置換アラキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

【0094】本明細書において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。芳香族基の例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基、 o -クロロフェニル基及び m -（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環、又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員又は6員環の複素環基が好ましい。置換基の例としては、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、及びイオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、及び2-フリル基が含まれる。

【0095】前記アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の例としては、各々、メタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。前記ア

ルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の例としては、各々、メタンスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0096】前記アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例としては、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

10 【0097】前記アミノ基には、アルキル基、アリール基、及び複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、及び複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が挙げられる。前記アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

20 【0098】前記アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

30 【0099】前記アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、 p -メトキシフェノキシ基及び o -メトキシフェノキシ基が含まれる。

40 【0100】前記アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、 N -フェニルアセチルアミノ及び3、5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

50 【0101】前記ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレ

ド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。ウレイド基の例としては、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0102】前記スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例としては、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0103】前記アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0104】前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例としては、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0105】前記カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例としては、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0106】前記スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例としては、ジメチルスルファモイル基及びジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0107】前記アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0108】前記アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例としては、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0109】前記カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例としては、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0110】前記アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0111】前記アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例としては、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

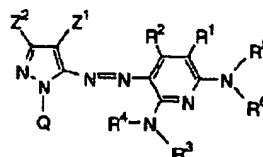
【0112】前記アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と、無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0113】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式(M-II)で表される化合物である。

【0114】

【化23】

一般式(M-I)



【0115】前記一般式(M-II)において、Z1はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。Z1は σ_p 値が0.30～1.0の電子求引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基につい

ては後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0116】 R^1 、 R^2 、 R^5 、及び R^6 は、前記一般式(M-I)の場合と同義である。 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。その中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が、特に好ましい。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。 Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。その中でも、 Q は5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも、特に、芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環、及びチアン環等が挙げられる。

【0117】前記一般式(M-II)で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(M-I)で説明した置換基、 G 、 R^1 及び R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0118】ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第50

12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合に、その範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(M-I)及び(M-II)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0119】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基〔例えば、メタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基)〕を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が0.45以上の電子求引性基としては、上記に加えアシル基(例えば、アセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、ドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル基)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル基)を挙げることができる。

【0120】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル基、*N,N*-ジブチルカルバモイル基)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ基)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ基)、スルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ基)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基、ペンタクロロフェニル基)、及び複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル基)を挙げることができる。 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0121】前記一般式(M-I)で表される化合物として、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

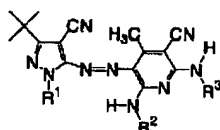
(イ) R^5 及び R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基で

あり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることはない。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B^1 及び B^2 は、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、そしてこれら R^1 、 R^2 は、各々、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボ*



*キシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0122】なお、一般式 (M-I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0123】前記一般式 (M-I) で表される化合物の例示化合物 (a-1~a-27、b-1~b-6、c-1~c-3、d-1~d-4、e-1~e-4) を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

【0124】

【表1】

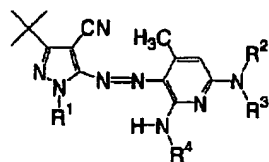
例示	R^1	R^2	R^3
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0125】

【表2】

45

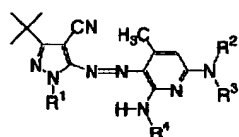
46



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a-11				
a-12		SO ₂ CH ₃		
a-13		COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (l)	C ₈ H ₁₇ (l)
a-14				
a-15		SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (l)

[0126]

* * 【表3】



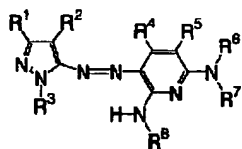
染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a-16				
a-17				
a-18				
a-19			OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅
a-20				C ₈ H ₁₇ (l)

[0127]

【表4】

47

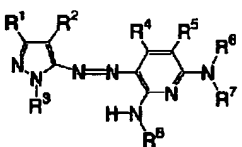
48



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
a-21		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-22		Br		COOC ₂ H ₅	H		C ₈ H ₁₇ (l)	COCH ₃
a-23		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			CO-
a-24		CN		H	H			SO ₂ CH ₃

[0128]

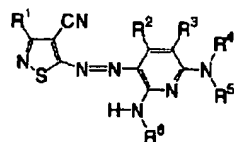
* * [表5]



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
a-25		Br		H	CONH ₂	COCH ₃		
a-26		CN		CH ₃	H			
a-27		CN		CH ₃	CN	H		

[0129]

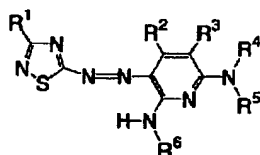
[表6]



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	CH ₃	H			
b-6	CH ₃	CH ₃	H			

【0130】

* * 【表7】



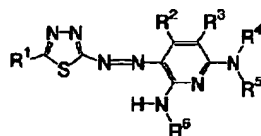
染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
c-1	SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (l)	
c-2	CH ₃	CH ₃	H			
c-3		H	H			C ₈ H ₁₇ (l)

【0131】

40 【表8】

51

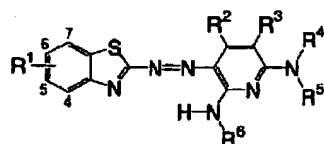
52



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
d-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
d-2	CH ₃	H	H			
d-3		CH ₃	CONH ₂	H		
d-4		CH ₃	H			

【0132】

* * 【表9】



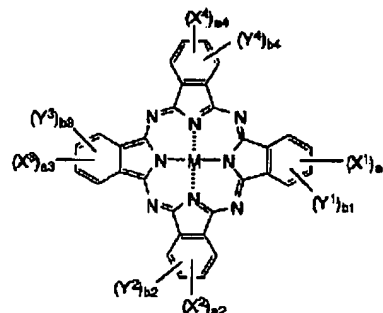
染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (l)	C ₈ H ₁₇ (l)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		

【0133】本発明における油溶性染料としては、下記一般式(C-I)で表される化合物(以下、「フタロシアン染料」と称する場合があります)を用いることが好ましい。以下に、一般式(C-I)で表される化合物について説明する。

【0134】

【化24】

一般式(C-I)



【0135】前記一般式(C-I)において、X¹、X²、X³及びX⁴は、各々独立に、-SO-Z¹、-SO₂-Z¹、又は-SO₂NR²¹R²²を表す。

【0136】Z¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0137】R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただしR²¹及びR²²の両方が水素原子であることはない。

【0138】R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換又は無置換のアルキル基は、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0139】R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するシクロアルキル基又は無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0140】R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するアルケニル基又は無置換のアルケニル基は、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0141】R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するアラルキル基又は無置換のアラルキル基は、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0142】R²¹、R²²及びZ¹が表すアリール基の置

換基としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が更に好ましい。

【0143】R²¹、R²²及びZ¹が表すヘテロ環基としては、5員又は6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下に、R²¹、R²²及びZ¹で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペペリジン、ペペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。この中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0144】Y¹、Y²、Y³及びY⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アル

コキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。

【0145】これら中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0146】 Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0147】ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミ

ド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシニイミド、N-フタルイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジリルチオ）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基）等が挙げられる。

【0148】 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。

【0149】 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^1 が1又は2を表し、 b^1 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^1 が1を表し、 b^1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0150】 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^2 が1又は2を表し、 b^2 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^2 が1を表し、 b^2 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0151】 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a

³が1又は2を表し、^{b3}が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも^{a3}が1を表し、^{b3}が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0152】^{a4}、^{b4}は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、^{a4}が1又は2を表し、^{b4}が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも^{a4}が1を表し、^{b4}が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0153】Mは、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。Mとして好ましいものは、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₄、VC₂、VC₂、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。これらの中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0154】また、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)又は3量体を形成してもよく、その場合のMは、各々、同一であっても異なるものであってもよい。

【0155】Lで表される2価の連結基は、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、又はメチレン基(-CH₂-)が好ましい。

【0156】前記一般式(C-I)で表される化合物として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0157】^{X1}～^{X4}としては、各々独立に、-SO₂-Z¹又は-SO₂NR²¹R²²が特に好ましい。

【0158】Z¹は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0159】R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0160】Y¹～Y⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキ

シル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0161】^{a1}～^{a4}は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。^{b1}～^{b4}は、各々独立に、3又は2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

【0162】Mは、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

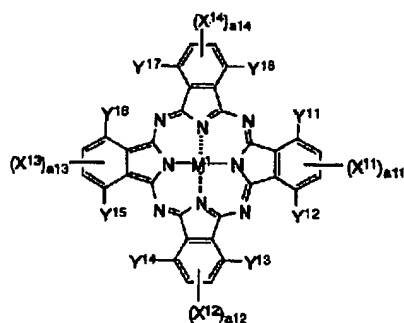
【0163】前記一般式(C-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0164】前記一般式(C-I)で表される化合物の中でも、下記一般式(C-II)で表される構造の化合物がより好ましい。

【0165】

【化25】

一般式C-II



【0166】前記一般式(C-II)において、^{X11}～^{X14}、^{Y11}～^{Y18}は、前記一般式(C-I)の中の^{X1}～^{X4}、^{Y1}～^{Y4}と各々同義であり、好ましい例も同様である。また、M¹は、前記一般式(C-I)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0167】具体的には、式(C-II)中、^{X11}、^{X12}、^{X13}及び^{X14}は、各々独立に、-SO-Z¹¹、-SO₂-Z¹¹、又は-SO₂NR²³R²⁴を表す。Z¹¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。R²³は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、R²⁴は、

置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 及び Y^{18} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミ

10 ノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^{11} \sim a^{14}$ は各々 $X^{11} \sim X^{14}$ の置換基数を表し、各々独立に、0~2の

20 整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a^{11} \sim a^{14}$ が2を表すとき、2つの $X^{11} \sim X^{14}$ は各々同一でも異なっているもよい。 M^1 は水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物である。

【0168】前記一般式(C-II)中、好ましくは $a^{11} \sim a^{14}$ は、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 8$ の範囲である各々独立の1又は2の整数を表し、特に好ましいのは、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは、 $a^{11} = a^{12} = a^{13} = a^{14} = 1$ のときである。

【0169】一般式(C-II)で表される化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0170】 $X^{11} \sim X^{14}$ としては、各々独立に $-SO_2-Z^{11}$ 又は $-SO_2NR^{23}R^{24}$ が特に好ましい。

【0171】 Z^{11} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0172】 R^{23} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0173】 R^{24} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も

好ましい。

【0174】 $Y^{11} \sim Y^{18}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0175】 $a^{11} \sim a^{14}$ は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。

【0176】 M^1 は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表し、特に、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、その中でもCuが最も好ましい。

【0177】前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0178】前記一般式(C-I)で表される化合物は、その合成法によって不可避免的に置換基 R_n ($n=1 \sim 4$)及び Y_q ($q=1 \sim 4$)の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

【0179】本発明においては、前記一般式(C-I)及び(C-II)で表される化合物であるフタロシアニン系色素類縁体混合物を、置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0180】(1) β -位置換型：(2及び/又は3位、6及び/又は7位、10及び/又は11位、14及び/又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0181】(2) α -位置換型：(1及び/又は4位、5及び/又は8位、9及び/又は12位、13及び/又は16位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0182】(3) α 、 β -位混合置換型：(1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0183】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン系染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0184】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、

C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH発行 'Phthalocyanines-P properties and Applications' (P. 1~54) 等に記載、引用若しくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

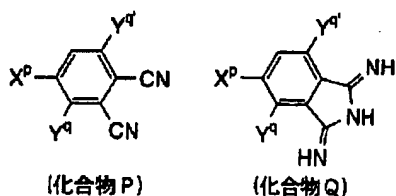
【0185】本発明の一般式 (C-I) で表される化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号の各公報などに記載されているように、例えば、無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0186】前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を多くフタロシアニン核に導入すると、酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0187】それに対して、本発明の一般式 (C-II) で表される化合物は、例えば、下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物P) 及び又はジイミノイソインドリン誘導体 (化合物Q) を下記一般式 (C-III) で表される金属誘導体と反応させて得られる化合物から誘導できる。

【0188】

【化26】



【0189】化合物P、Q中、pは、11~14を表し、q及びq'は、各々独立に、11~18を表す。

【0190】一般式 (C-III)

M-(Y)_d

前記一般式 (C-III) において、Mは、前記一般式

(C-I) 及び (C-II) で表される化合物におけるMと同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を表し、dは1~4の整数を表す。

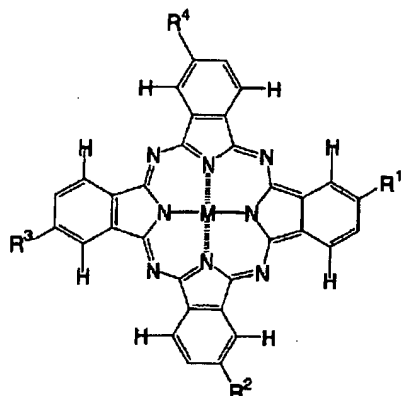
【0191】即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に、本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記合成法は一般式 (C-I) で表される化合物の合成法と比較して極めて優れている。

【0192】かくして得られる前記一般式 (C-II) で表される化合物は、通常、X^pの各置換位置における異性体である下記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) で表される化合物の混合物、即ち β -位置置換型 (2及び又は3位、6及び又は7位、10及び又は11位、14及び又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料) となっている。

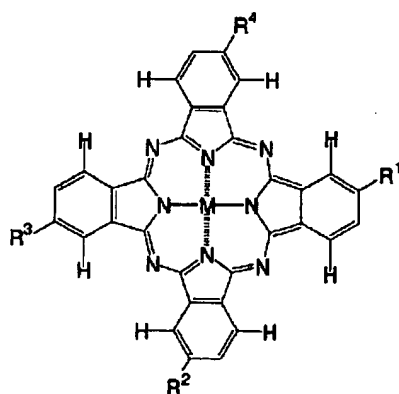
【0193】

【化27】

一般式 (C-II-1)



一般式 (C-II-2)

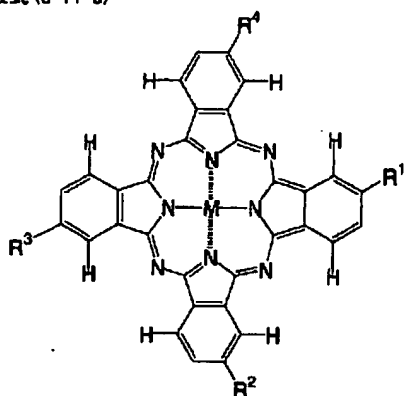


【0194】

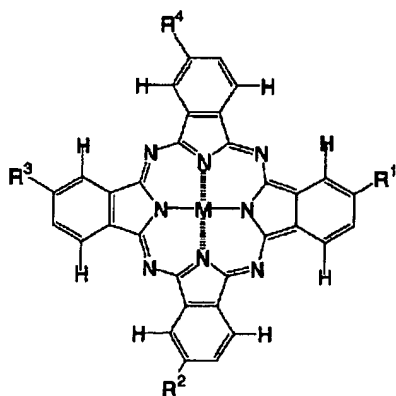
【化28】

63

一般式 (C-II-3)



一般式 (C-II-4)



64

【0195】前記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) において、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式 (C-II) における (X¹¹) a¹¹ ~ (X¹⁴) a¹⁴と同義である。

【0196】本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出されている。中でも α , β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

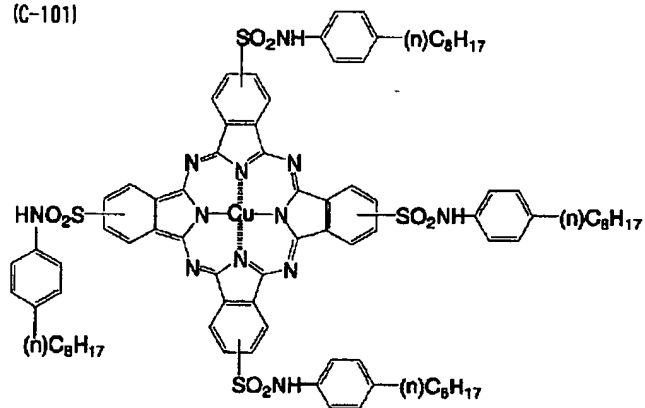
- 10 【0197】前記一般式 (C-I) 又は (C-II) で表される化合物の例示化合物 (C-101 ~ C-120) を下記に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

【0198】

【化29】

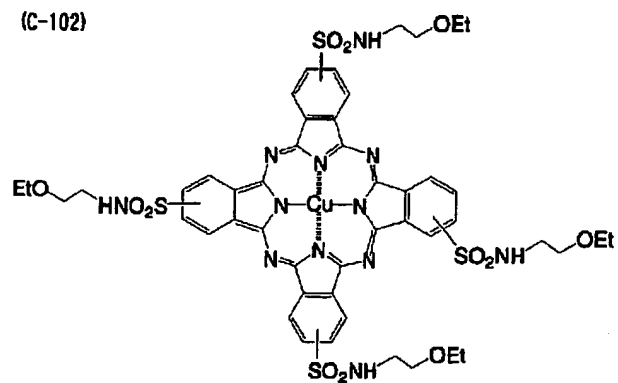
65

(C-101)



66

(C-102)

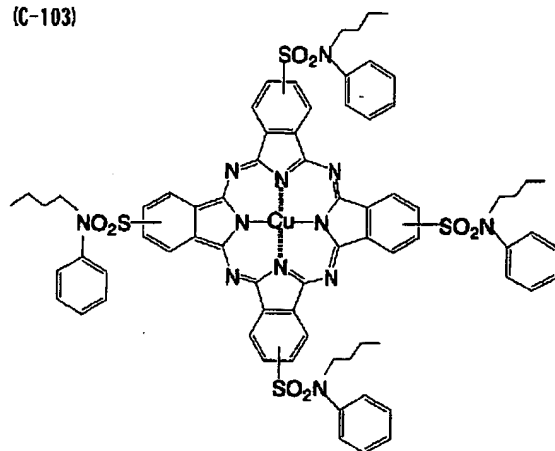


【0199】

【化30】

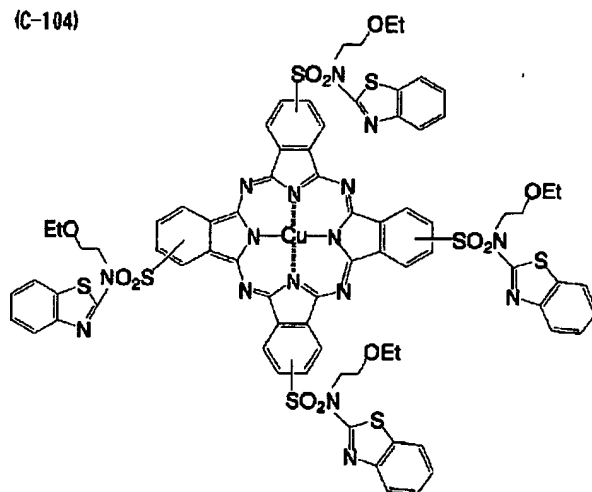
67

(C-103)



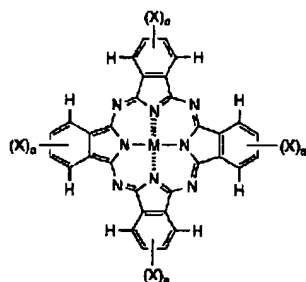
68

(C-104)



【0200】

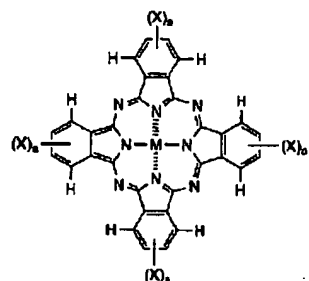
30 【表10】



化合物 No.	M	X	a
C-105	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_{11}(t)$	1
C-106	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n))_2$	1
C-107	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1
C-108	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9(n))-\text{C}_6\text{H}_5$	1
C-109	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9(n))$	1
C-110	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	1
C-111	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4$	1
C-112	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1

【0201】

【表11】



化合物 No.	M	X	a
C-113	Cu		1
C-114	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(l)$	1
C-115	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
C-116	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$	1
C-117	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n)$	1
C-118	Cu	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4(n)$	2
C-119	Cu		1
C-120	Cu		1

【0202】前記一般式(C-I)で表される化合物は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式(C-II)で表される化合物は、特願2000-24352号、同2000-47013号、同2000-57063号、同2000-96610号の各明細書に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0203】＜着色微粒子分散物＞本発明の着色組成物に含有される着色微粒子分散物は、油性染料と沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒の少なくとも各々1種を、水性媒体中に分散することにより得られる。即ち、前記着色微粒子分散物は、油性染料と疎水性高沸点有機溶媒とが、水性媒体中に微粒子状の着色微粒子分散物として分散され、乳化分散状態で存在している。

【0204】一疎水性高沸点有機溶媒—ここでは、前記疎水性高沸点有機溶媒について説明する。疎水性高沸点有機溶媒は疎水性であり、かつ、沸点は150℃以上である。ここで「疎水性」とは、25℃

における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。前記疎水性高沸点有機溶媒の沸点は、170℃以上であるのが好ましい。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は、3～12が好ましく、4～10がより好ましい。なお、ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0205】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号明細書等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の疎水性高沸点有機溶媒が好ましい。

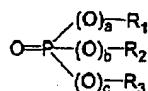
【0206】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

【0207】

〔化31〕

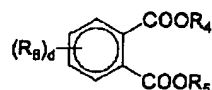
73

式〔S-1〕



74

式〔S-2〕

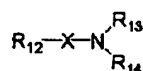


式〔S-3〕 $(\text{Ar-COO})_e\text{-R}_7$

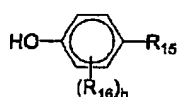
式〔S-4〕 $(\text{R}_8\text{-COO})_f\text{-R}_9$

式〔S-5〕 $\text{R}_{10}\text{-(COO-R}_{11}\text{)}_g$

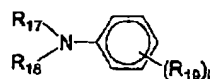
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕



式〔S-9〕 $\text{R}_{20}\text{-S(=O)}_j\text{-R}_{21}$

【0208】前記式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、各々独立に、0又は1を表す。

【0209】前記式〔S-2〕において、 R_4 及び R_5 は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R_6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。 d は、0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R_6 は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0210】前記式〔S-3〕において、 Ar は、アリール基を表す。 e は、1～6の整数を表す。 R_7 は、 e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0211】前記式〔S-4〕において、 R_8 は、脂肪族基を表す。 f は、1～6の整数を表す。 R_9 は、 f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0212】前記式〔S-5〕において、 g は、2～6の整数を表す。 R_{10} は、 g 価の炭化水素基（ただしアリ

ール基を除く）を表す。 R_{11} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0213】前記式〔S-6〕において、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 R_{12} と R_{13} と、又は、 R_{13} と R_{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0214】前記式〔S-7〕において、 R_{15} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。 R_{16} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 h は、0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R_{16} は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0215】前記式〔S-8〕において、 R_{17} 及び R_{18} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R_{19} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R_{19} は、同じであっても

よいし、異なってもよい。

【0216】前記式〔S-9〕において、 R_{20} 及び R_{21} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を表す。

【0217】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{21} が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0218】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{21} が環状脂肪族基、即ち、シクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0219】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{21} がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0220】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、 R_7 、 R_9 又は R_{10} が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0221】次に、本発明において特に好ましい疎水性高沸点有機溶媒について説明する。

【0222】前記式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブ

トキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-*t*-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、*p*-ニルフェニル、キシリル、クメニル、*p*-メトキシフェニル、*p*-メトキシカルボニルフェニル）である。 a 、 b 及び c は、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

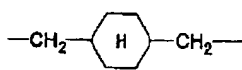
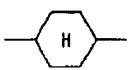
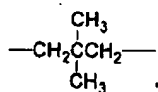
【0223】前記式〔S-2〕において、 R_4 及び R_5 は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ペンチルフェニル）である。 R_6 は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、*n*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、*p*-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。 d は、0又は1である。

【0224】前記式〔S-3〕において、 A_r は、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-*n*-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、 e は1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R_7 は、 e 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記 R_4 について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CH_2)_2-$ 、更に以下の基、

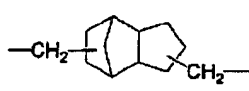
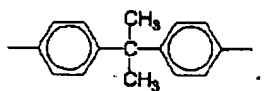
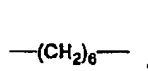
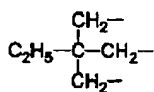
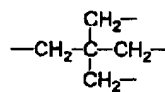
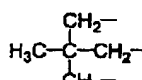
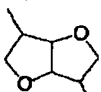
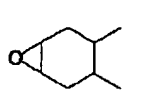
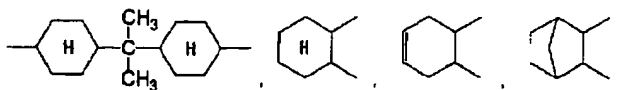
【0225】

【化32】

77



78



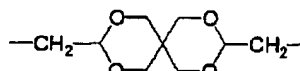
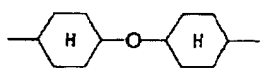
【0226】又は、e 価の炭素原子数 4 ~ 24 (好まし 20 * CH₂CH₂—、更に以下の基が挙げられる。

くは4~18)のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2$

$$\text{CH}_2 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 *$$

【0227】

【化 3 3】



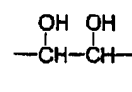
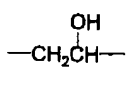
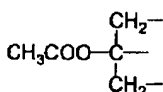
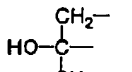
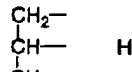
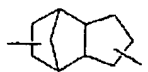
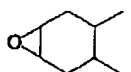
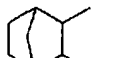
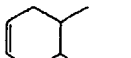
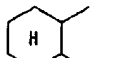
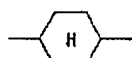
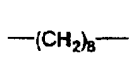
【0228】前記式〔S-4〕において、R₈は、C数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8, 9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、fは、1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R⁹は、f 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又はc 価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合※

※で互いに連結した炭化水素基（例えば前記R₇について挙げた基）である。

【0229】前記式〔S-5〕において、 g は、2~4 (好ましくは2又は3)であり、 R_{10} は、 g 価の炭水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【 0 2 3 0 】

【化3 4】



【0231】R₁₁は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記R₄について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0232】前記式〔S-6〕において、 R_{12} は、C数
1~20の脂肪族基〔例えば、*n*-プロピル、1-エチ
ルペンチル、*n*-ウンデシル、*n*-ペンタデシル、2、
4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オク

チルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)又はC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えば、前記A_rについて挙げたアリール基)である。R₁₃及びR₁₄は、C数3~24(好ましくは3~18)の脂肪族基(例えば、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)又はC数6~18(好ましくは、6~15)のアリール基(例えば、フェニル、1-ナフトリル、*p*-トリル)である。R₁₃とR₁₄とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R₁₂とR₁₃とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はSO₂を表し、-CO-が好ましい。

【0233】前記式〔S-7〕において、R₁₅は、C数1~24(好ましくは3~18)の脂肪族基(例えば、メチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2~24(好ましくは5~17)のアルコキシカルボニル基(例えば、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、*n*-ドデシルオキシカルボニル)C数1~24(好ましくは3~18)のアルキルスルホニル基(例えば、*n*-ブチルスルホニル、*n*-ドデシルスルホニル)、C数6~30(好ましくは6~24)のアリールスルホニル基(例えば、*p*-トリルスルホニル、*p*-ドデシルフェニルスルホニル、*p*-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6~32(好ましくは6~24)のアリール基(例えば、フェニル、*p*-トリル)又はシアノ基である。

【0234】R₁₆は、ハロゲン原子(好ましくはCl)、C数1~24(好ましくは3~18)のアルキル基(例えば、前記R₁₅について挙げたアルキル基)、C数5~17のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数6~32(好ましくは、6~24)のアリール基(例えば、フェニル、*p*-トリル)C数1~24(好ましくは、1~18)のアルコキシ基(例えば、メトキシ、*n*-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、*n*-ドデシルオキシ、*n*-ヘキサデシルオキシ)又はC数6~32(好ましくは、6~24)のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、*p*-*t*-ブチルフェノキシ、*p*-*t*-オクチルフェノキシ、*m*-ペンタデシルフェノキシ、*p*-ドデシルオキシフェノキシ)であり、hは1~2の整数である。

【0235】前記式〔S-8〕において、R₁₇及びR₁₈は、前記R₁₃及びR₁₄と同じであり、R₁₉は前記R₁₅と同じである。

【0236】前記式〔S-9〕において、R₂₀及びR₂₁は、前記R₁、R₂及びR₃と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

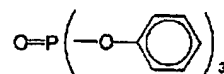
【0237】以下に、前記疎水性高沸点有機溶媒の具体例(前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1~23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24~39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40~44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45~50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51~58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59~67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68~75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76~79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80~81)を示す。

【0238】

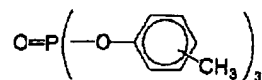
【化35】

式〔S-1〕で表される化合物

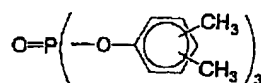
S-1



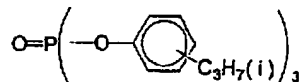
S-2



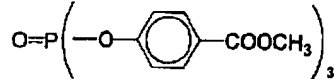
S-3



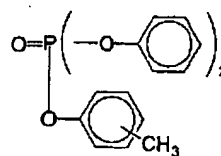
S-4



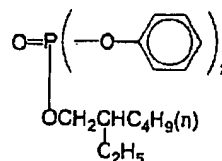
S-5



S-6



S-7

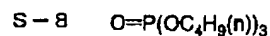


【0239】

【化36】

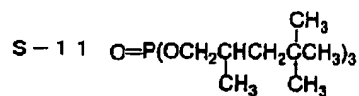
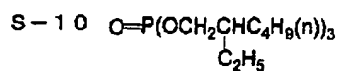
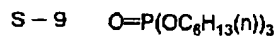
81

82

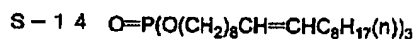
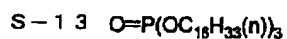
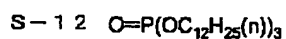


* [0240]

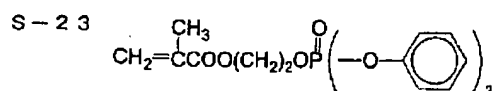
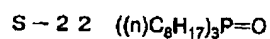
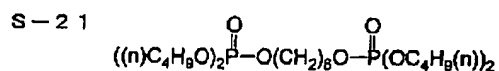
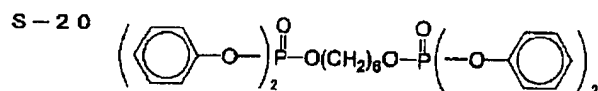
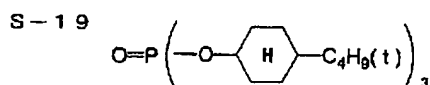
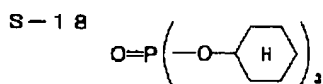
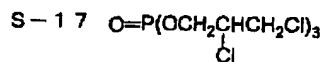
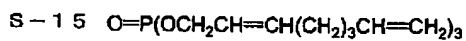
【化37】



10



20

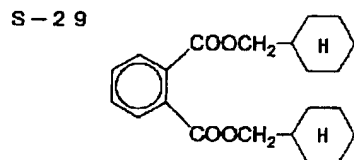
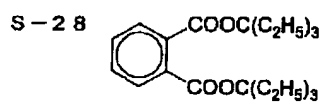
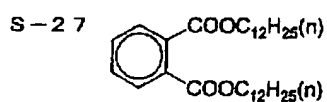
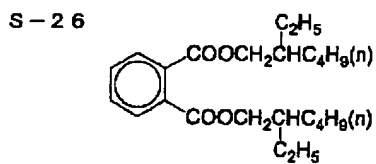
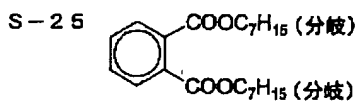
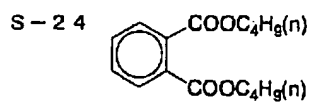


[0241]

50 【化38】

83

式〔S-2〕で表される化合物

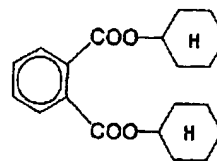


〔0242〕

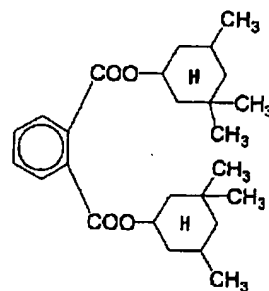
〔化39〕

84

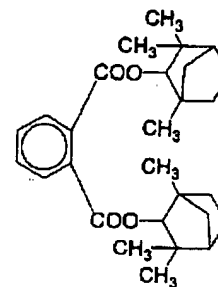
S-30



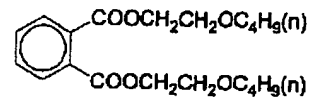
S-31



S-32



S-33

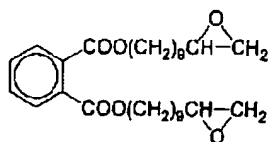


〔0243〕

30 〔化40〕

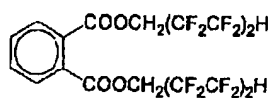
85

S-34

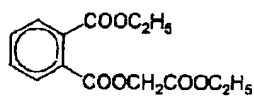


86

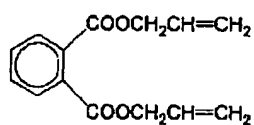
S-35



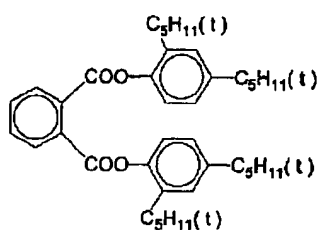
S-36



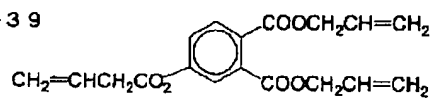
S-37



S-38



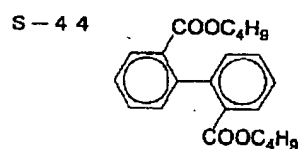
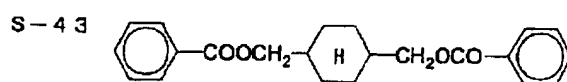
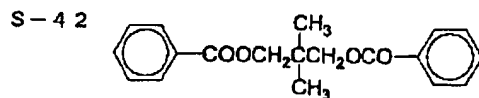
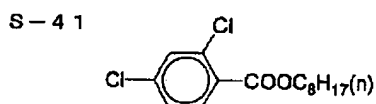
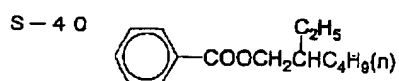
S-39



【0244】

【化41】

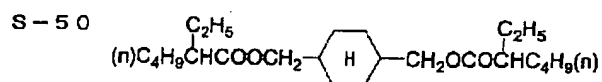
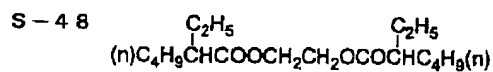
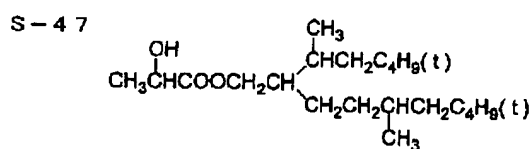
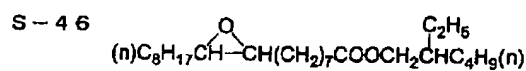
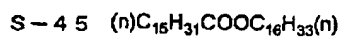
式〔S-3〕で表される化合物



【0245】

* * 【化42】

式〔S-4〕で表される化合物

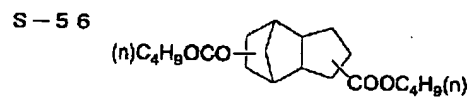
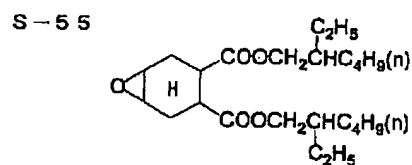
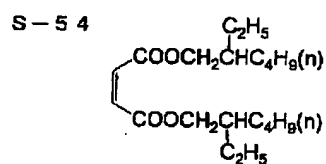
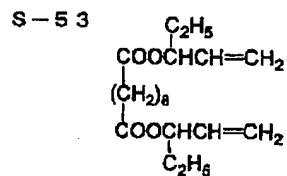
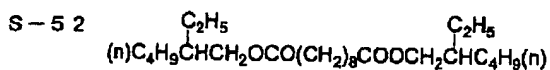
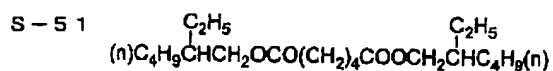


【0246】

【化43】

89

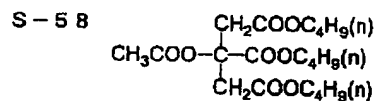
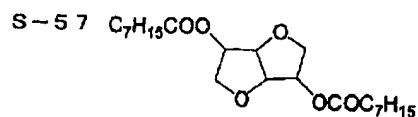
式〔S-5〕で表される化合物



【0247】

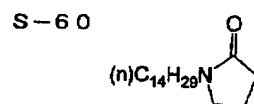
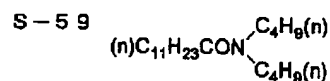
【化44】

90

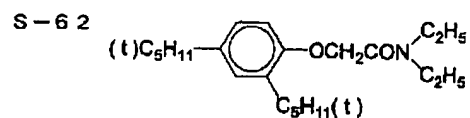
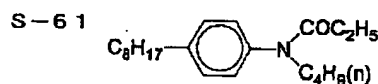


10

式〔S-6〕で表される化合物



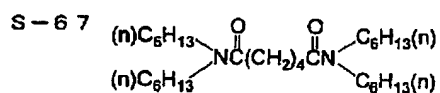
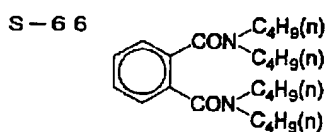
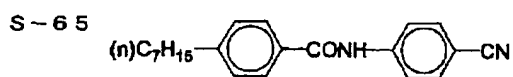
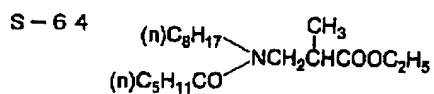
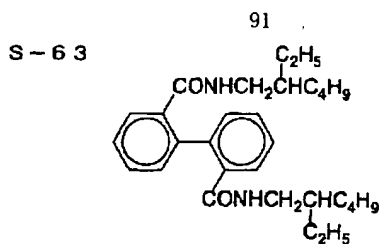
20



【0248】

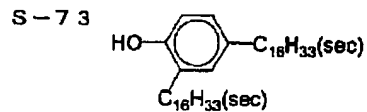
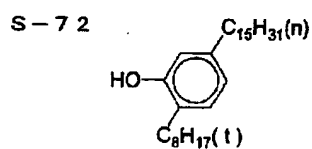
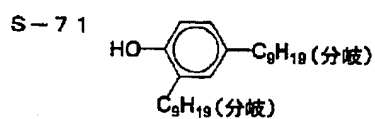
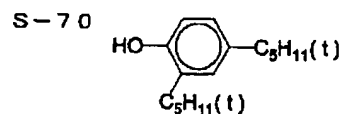
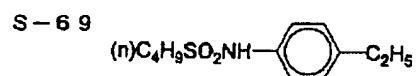
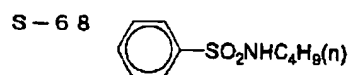
【化45】

30



【0249】
【化46】

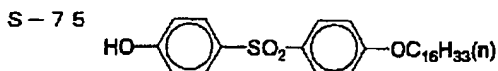
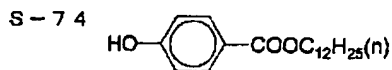
92
式【S-7】で表される化合物



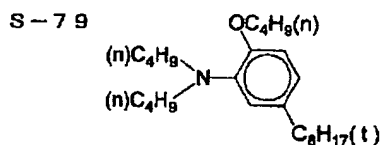
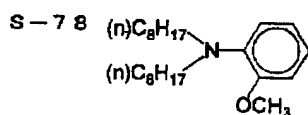
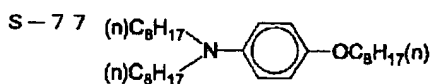
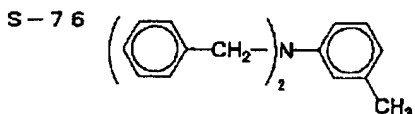
【0250】

30 【化47】

93



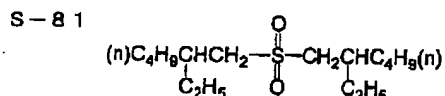
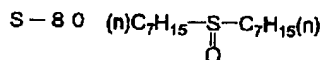
式〔S-8〕で表される化合物



【0251】

【化48】

式〔S-9〕で表される化合物



【0252】本発明において、疎水性高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ

(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用などが挙げられる。
【0253】前記疎水性高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例として、及び／又は、これら疎水性高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、

94

同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号の各明細書、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号の各公報等に記載されている。

【0254】-着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色組成物に含有される着色微粒子分散物は、油性染料と沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒の少なくとも各々1種を、水性媒体中に分散することにより得られる。具体的には、前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を共乳化分散させる方法(共乳化分散法)が挙げられる。前記共乳化分散法としては、前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を含有する有機溶媒相に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒相を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒相を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0255】前記共乳化分散法において用いられる乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方

式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーが特に好ましい。

【0256】前記高圧ホモジナイザーは、米国特許第4533254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICRO FLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等が挙げられる。

【0257】また、近年になって米国特許5720551号明細書に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE 2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)が挙げられる。

【0258】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)がさらに好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、撹拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット記録用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通してのも好ましい。

【0259】前記乳化分散の際、前記疎水性高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。低沸点有機溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。低沸点有機溶媒の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0260】前記乳化分散の際、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピ

レンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(Air Products & Chemicals社)、また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、さらに特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)に記載のもの等が好適に挙げられる。

【0261】共乳化分散により、油性染料及び疎水性高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子分散物を水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには、前記着色微粒子分散物の平均粒子径を小さくするのが好ましい。具体的には、前記着色微粒子分散物の体積平均粒子径は100nm以下であるのが好ましく、1nm以上80nm以下であるのがより好ましい。また、前記着色微粒子分散物に粗大粒子があると、印刷性能を低下させることがある。例えば、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる場合、また詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じる場合がある等、印刷性能に悪影響を与える場合がある。従って、粗大粒子の存在割合は低い方が好ましく、インクを調製した場合に、インク1μリットル中に5μm以上の粒子が10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下とするのが好ましい。これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等が利用できる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前に行ってもよい。着色微粒子分散物の平均粒子径を小さくし、かつ粗大粒子を少なくするには、機械的な乳化装置を用いるのが有効である。

【0262】本発明の着色微粒子分散物において、前記疎水性高沸点有機溶媒の含有量は特に制限はないが、記録紙へのインクの良好な染込み性の観点から、油性染料に対して30質量%以上使用するのが好ましい。一方、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量が多すぎると、油相の割合が多すぎることにより、安定で微細な分散が困難になる傾向がある。この観点から、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量は、油性染料に対して50～1500質量%が好ましく、100～1000質量%がより好ましい。

【0263】一水不溶性ポリマーの共乳化分散—

本発明の着色微粒子分散物においては、共乳化分散時に前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒以外に、水不溶性ポリマーを添加することにより、油性染料、疎水性高沸点有機溶媒及び水不溶性ポリマーを含有する着色微粒子分散物としてもよい。前記水不溶性ポリマー

としては、非イオン性ポリマーであっても、イオン性基を有するポリマーであってもよい。前記イオン性基としては、三級アミノ基などのカチオン性の基、及びカルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の基が含まれる。前記イオン性基含有ポリマーとしては、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）などが挙げられる。これらの非イオン性ポリマー、イオン性基含有ポリマーと、油溶性染料及び疎水性高沸点有機溶媒とを共乳化分散する方法や、前記水不溶性ポリマーの具体例については、特願2000-203856号、同2000-203857号の各明細書に詳細に記載されている。

【0264】—有機溶剤—

前記着色微粒子分散物の製造において、前記疎水性高沸点有機溶媒以外に用いられる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記油溶性染料や前記水不溶性ポリマーの溶解性によつては、水との混合溶媒であってもよい。

【0265】前記有機溶剤の使用量としては、本発明における効果を害しない範囲であれば特に制限はないが、前記油溶性染料100質量部に対し、2000質量部以下が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合上の余裕がなくなる傾向がある。

【0266】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧ないし減圧条件で10℃~100℃で行うことができ、常圧条件で40~100℃あるいは、減圧条件で10~50℃で行うのが好ましい。

【0267】共乳化分散の際、着色組成物又はインクジェット記録用インク中の前記着色微粒子分散物は1~45質量%含有されるのが好ましく、2~30質量%含有されるのがより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、

限外濾過等により、適宜調整することができる。

【0268】＜ポリマーラテックス＞本発明の着色組成物に含有されるポリマーラテックスは、ビニルモノマーを用いたいわゆる乳化重合法によって調製され、水性媒体にポリマーが微粒子状に分散されたものである。その粒子径としては、0.001~1μmが好ましく、0.01~0.5μmがより好ましい。

【0269】前記ポリマーラテックスを構成するポリマーの構造は、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体、又は自由に組み合わせた共重合体とすることができる。使用可能なモノマー単位には、特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意のものが使用可能である。

【0270】前記ポリマーラテックスを構成するポリマーの合成において、使用されるモノマーの具体例を以下に挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。前記モノマー群としては、例えば、オレフィン類、α、β-不飽和カルボン酸及びその塩類、α、β-不飽和カルボン酸の誘導体、α、β-不飽和カルボン酸のアミド類、スチレン及びその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、その他の重合性単量体などが挙げられる。

【0271】前記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ブタジエン、ペンタジエン、イソブレン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0272】前記α、β-不飽和カルボン酸及びその塩類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなどが挙げられる。

【0273】前記α、β-不飽和カルボン酸の誘導体としては、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、アリルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフルメタクリレート、2-メトキシエチ

ルメタクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数＝2～100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数＝2～100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数＝2～100のもの）、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-スルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート等]、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサングジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート等）などが挙げられる。

【0274】前記 α 、 β -不飽和カルボン酸のアミド類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなどが挙げられる。

【0275】前記スチレン及びその誘導体としては、スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなどが挙げられる。

【0276】前記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。前記ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなどが挙げられる。その他の重合性単量体としては、N-ビニル

ピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホンなどが挙げられる。

【0277】前記モノマーを組み合わせた共重合により合成される、本発明のポリマーラテックスとして選択されるポリマーとしては、主成分がアクリル・メタクリル樹脂、スチレン樹脂、共役ジエン系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の単独又は共重合ポリマーからなるものが好ましく、これらの中でも、エチレン性不飽和基を主鎖又は側鎖に有するポリマー、即ち、共役ジエン類又は少なくとも2種の非共役性のエチレン性不飽和基を有し、各不飽和基の重合性の異なるモノマーの少なくとも一種を構成モノマー成分として有するポリマーがより好ましく、共役ジエン類を構成成分とするポリマーが特に好ましい。

【0278】前記エチレン性不飽和基を主鎖又は側鎖に有するポリマーを構成するモノマーのうち、各不飽和基の重合性の異なるモノマーとしては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、N-アリルアクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド等が好適に挙げられる。また、前記共役ジエン類としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-n-プロピル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1- α -ナフチル-1, 3-ブタジエン、1- β -ナフチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、1-ブロム-1, 3-ブタジエン、1-クロルブタジエン、2-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリクロル-1, 3-ブタジエン及び2-シアノ-1, 3-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等が好適に挙げられる。

【0279】前記ポリマーラテックスの好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。また、特に断りのない限り、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を表す。

- 【0280】P-1 スチレン/ブタジエン (80/20)
 P-2 スチレン/ブタジエン/アクリル酸 (70/27/3)
 P-3 スチレン/ブタジエン/アクリル酸 (48/49/3)
 P-4 スチレン/ブタジエン (37/63)
 P-5 スチレン/ブタジエン (23/77)
 P-6 ブタジエン (単独重合体)
 P-7 イソプレン (単独重合体)
 P-8 アクリル酸エチル/ブタジエン (40/60)
 P-9 アクリル酸エチル/スチレン/ブタジエン (4

0/30/30)
 P-10 イソブレン/スチレン/ビニルトルエン (50/25/25)
 【0281】P-11 メチルアクリレート (単独重合体)
 P-12 エチルアクリレート (単独重合体)
 P-13 エチルアクリレート/メチルメタクリレート (70/30)
 P-14 エチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ (55/40/5)
 P-15 n-ブチルアクリレート/スチレン (40/60)
 P-16 n-ブチルアクリレート/t-ブチルアクリレート/アクリル酸 (47/50/3)
 P-17 2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン (50/50)
 P-18 n-ブチルメタクリレート (単独重合体)
 P-19 n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸 (90/10)
 P-20 n-ブチルメタクリレート/メトキシポリエチレングリコール (n=9) モノメタクリレート (80/20)
 【0282】P-21 2-エチルヘキシルメタクリレート/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (40/40/18/2)
 P-22 n-ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート/スチレン/スチレンスルホン酸ソーダ (45/25/25/5)
 P-23 ベンジルメタクリレート/メチルアクリレート (80/20)
 P-24 スチレン/n-ブチルアクリレート/アリルメタクリレート (40/30/30)
 P-25 2-エチルヘキシルメタクリレート/スチレン/アリルメタクリレート/メタクリル酸 (30/35/30/5)
 P-26 酢酸ビニル (単独重合体)
 P-27 t-ブチルアクリルアミド/n-ブチルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート (45/45/10)
 P-28 メチルアクリレート/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (80/17/3)
 P-29 エチレングリコールジメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/アクリル酸 (5/92/3)
 【0283】P-30 エチレングリコールジメタクリレート/スチレン/n-ブチルアクリレート (10/45/45)
 P-31 エチレングリコールジメタクリレート/エチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート/メトキシポリエチレングリコール (n=23) モノメタクリレ

ート (5/60/20/15)
 P-32 ジビニルベンゼン/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート (5/45/50)
 P-33 トリビニルシクロヘキサノ/n-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート (5/75/20)
 【0284】前記ポリマーラテックスは、1種単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。
 【0285】乳化重合法を用いて合成された本発明のポリマーラテックスは、通常の溶液重合などと比べて、連鎖移動剤等を用いない限り、その分子量は高く、通常10万以上の重量平均分子量を有する。また、共役ジエンモノマーを用いた場合や2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いた場合、架橋反応により実質的に無限大の分子量となる場合もある。本発明においては、前記着色微粒子分散物とは独立にポリマーラテックスが存在することにより、画像堅牢性に対してより好ましい効果を与えられ、即ち、本発明の着色組成物を含有するインクジェット記録用インクが、受像材料に吐出された場合、着色微粒子分散物とポリマーラテックスとは、受像材料上での染込み性に差があり、ポリマーラテックスが油性染料と外界との接触を絶つ作用、あるいは主鎖又は側鎖に二重結合を有する場合に、例えばオゾンのような退色促進物質を捕獲する作用を通して、油性染料の退色が改善され、画像堅牢性が高まるものと考えられる。従って、その観点から、前記ポリマーラテックスの分子量は10万以上であることが好ましい。
 【0286】前記ポリマーラテックスの使用量としては、特に制限はないが、着色組成物又はインクジェット記録用インクにおいて、0.1~30質量%含有されるのが好ましく、1~20質量%含有されるのがより好ましい。前記含有量は、前記疎水性高沸点有機溶媒や油性染料、その他の成分の種類や量、ポリマーラテックス自体の粘度などによって、適宜調整して用いることができる。
 【0287】前記ポリマーラテックスを合成するために用いられる乳化重合法について、以下、説明する。乳化重合法は、少なくとも1種の乳化剤を用いて、水又は水に混和し得る有機溶媒 (例えばメタノール、エタノール、アセトン等) と水との混合溶媒中で、分散媒に対して5~150質量%程度のモノマーを、モノマーに対して0.1~20質量%の乳化剤を添加することにより乳化させ、モノマーに対して0.02~5質量%のラジカル重合開始剤を用いて、一般に30~約100℃、好ましくは40℃~90℃の温度で、攪拌下にて行われる。水に混和し得る有機溶媒の量は、水に対して体積比で0~100%が好ましく、0~50%がより好ましい。
 【0288】前記重合開始剤としては、アゾビス化合

物、パーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、レドックス触媒などが挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、 ϵ -ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーカーボネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) ヒドロクロ

ライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド] 等のアゾ化合物などが好ましい。この中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

【0289】前記乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤の他、水溶性ポリマー等がある。その具体例としては、例えば、ラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメチル-1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ラウリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-2-エチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリビニルアルコール、特公昭53-6190号公報に記載の乳化剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0290】前記乳化重合法においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ容易に変更できる。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水性媒体を予め反応容器に全量入れておき、開始剤を投入して行ってもよいし、必要に応じて、モノマー、開始剤溶液のいずれか、又はその両者の一部若しくは全量を滴下しながら行ってもよい。前記ポリマーラテックスは、通常の乳化重合法を用いることにより、容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については以下の成書に詳しい。「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」。

【0291】(インクジェット記録用インク) 本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色組成物を含有してなる。前記インクジェット記録用インクは、油性染料(該油性染料には、一般式(I)、一般式(M-I)、又は一般式(C-I)で表される化合物、あるいはこれら一般式で表される化合物から誘導される染

料を含む)を、好ましくは0.1~20質量%含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【0292】<その他の成分>前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0293】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0294】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5~30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0295】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34

057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0296】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0297】前記防微剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0298】前記pH調整剤は、インクジェット記録用インクのpH調節及び分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5~10.0となるように添加するのが好ましく、pH6~10.0となるように添加するのがより好ましい。前記pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が好ましく、酸性のものとして有機酸、無機酸等が好ましい。前記塩基性のpH調整剤において、前記有機塩基の中でも、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等がより好ましく、前記無機アルカリの中でも、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アンモニア等がより好ましい。前記アルカリ金属の水酸化物の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどが特に好

ましく、前記炭酸塩の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが特に好ましい。また、前記酸性のpH調整剤において、前記有機酸の中でも、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などがより好ましく、前記無機酸の中でも、塩酸、硫酸、リン酸などがより好ましい。

【0299】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。なお、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0300】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0301】(インクジェット記録方法)本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0302】<受像材料>前記受像材料としては特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0303】また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0304】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体とインク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0305】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシート等であっても

よい。

【0306】前記支持体の厚みとしては、10～250 μm 程度であり、坪量は10～250 g/m^2 が望ましい。

【0307】前記支持体には、前記インク受容層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0308】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム等）を添加することがより好ましい。

【0309】前記インク受容層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0310】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0311】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及びインク受容層の耐剥離性

の点で好ましい。

【0312】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0313】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0314】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等の系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0315】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0316】前記その他の添加剤としては、例えば、顔

料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0317】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0318】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0319】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0320】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0321】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0322】本発明のインクジェット記録方法において、用いる受像材料に制限はないが、支持体上にインク受容層を積層してなり、かつ前記インク受容層が白色顔料を含有する被記録材を用いると、形成画像が高画質となるので好ましい。また、従来の多くの分散インクでは、白色顔料等の多孔質無機顔料を含むインク受容層を有してなる被記録材を用いる場合に、該被記録材への染込み性が悪く、形成画像を手で擦ると表面から染料が剥離するという問題があった。しかし、本発明のインク

は、染込み性に優れているので、かかる問題は解決された。従って、前記被記録材を用いると、高画質化でかつ高強度の画像を形成できる。

【0323】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0324】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0325】（実施例1）

<インクセット101の作製>染料（M-6）8g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム5gを、例示疎水性高沸点有機溶媒（S-2）6g、例示疎水性高沸点有機溶媒（S-11）10g、紫外線吸収剤UV1~UV5（質量比=1:2:2:3:1の混合物）5.0g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて60MPa（600bar）の圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール160g、グリセリン64g、SURFYNOL465（Air Products & Chemicals社）7g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 1mol/lにてpH=9に調整することにより、表1に従うライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子径をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ47nmであった。

【0326】さらに、使用する染料種及び疎水性高沸点有機溶媒を変更し、表12に示す比較用インクセット101のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作製した。

【0327】

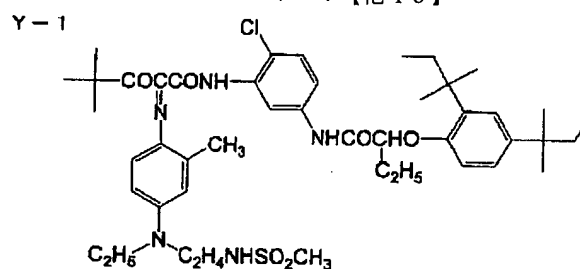
【表12】

インクセット101

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシア	シア	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	M-6 5.00	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 3.8 S-2 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3
紫外線吸収剤 (g/l) (UV-1/2/3/4/5=1:2:2:3:1 混合物)	3.13	12.5	5.8	23.3	17.0	26.4
ジメチルアミン酸トリウム (g/l)	3.13	12.5	5.8	23.3	17.0	26.4
ジニソグロム (g/l)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
尿素 (g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
ゲルミン (g/l)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
4-7/11-465 (g/l)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
トリイタリ-87ミン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ペンゾトリアール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒子径 (nm)	47	53	58	57	49	54

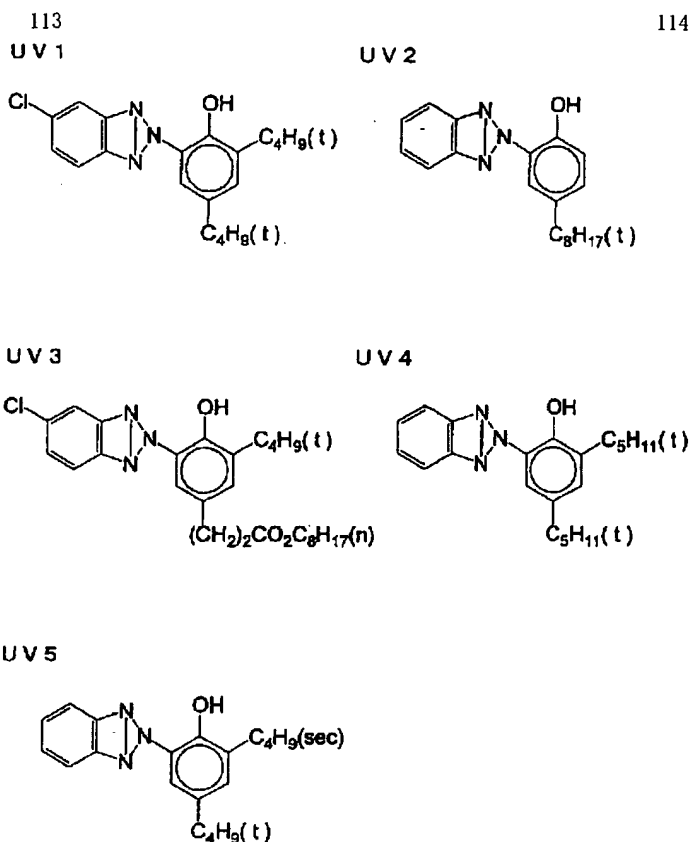
【0328】

* * 【化49】



【0329】

【化50】



(1), (2), (3), (4), (5) の

1 : 2 : 2 : 3 : 1 の混合物 (質量比)

【0330】＜インクセット102～105の作製＞前記インクセット101の作製過程において、脱イオン水を加えた後、表13に示す本発明のポリマーラテックスを加えた以外は、インクセット101と同様にして、本発明のインクセット102～105を作製した（なお、添加する脱イオン水と本発明のポリマーラテックスの総液量を一定とした。また、表13～14に示したポリマーラテックスの質量は、インク1リットル中のポリマー固形分を表す。）。

【0331】＜インクセット106～117の作製＞次に、比較用インクセット101の染料及び疎水性高沸点有機溶媒の種類並びに量を表13～14に示すように変

えた以外は、インクセット101と同様にして、比較用インクセット106、110及び113を作製した。さらに各比較用インクセットについて、上記インクセット102～105と同様の手法で、表13～14に示す本発明のポリマーラテックスを添加し、比較インクセット106、110及び113に各々対応する本発明のインクセット107～109、111～112及び114～116を作製した。また水溶性染料を用いた比較用インクセットとして、表15に従うインクセット117を作製した。

【0332】

【表13】

インクセット101~108

インセット		マゼンタ	マゼンタ	シアン	シアン	イエロー	ブラック	備考
101	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	比較例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 3.8 S-11 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3	
	体積粒子径 (nm)	47	53	58	57	49	64	
102	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	本発明
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 3.8 S-11 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3	
	体積粒子径 (nm)	47	53	58	57	49	64	
	ポリマーワックス (g/l)	P-2 20 P-4 20	10 15	20 30	10 15	10 15	10 15	本発明
103	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 3.8 S-11 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3	
	体積粒子径 (nm)	47	53	56	57	49	64	本発明
	ポリマーワックス (g/l)	P-3 50	25	50	25	25	25	
104	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	本発明
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 3.8 S-11 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3	
	体積粒子径 (nm)	47	53	56	57	49	64	
	ポリマーワックス (g/l)	P-19 50	25	50	25	25	25	本発明
105	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 3.8 S-11 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3	
	体積粒子径 (nm)	47	53	56	57	49	64	本発明
	ポリマーワックス (g/l)	P-4 10 P-19 40	5 20	10 40	5 20	5 20	5 20	
106	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	比較例
	高沸点有機溶媒 S-10/S-15	S-10 7.5 S-15 2.5	30.0 10.0	4.7 14.1	18.8 56.4	13.6 40.8	21.3 63.8	
	体積粒子径 (nm)	48	51	49	56	45	60	
107	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	本発明
	高沸点有機溶媒 S-10/S-15	S-10 7.5 S-15 2.5	30.0 10.0	4.7 14.1	18.8 56.4	13.6 40.8	21.3 63.8	
	体積粒子径 (nm)	48	51	49	56	45	60	
	ポリマーワックス (g/l)	P-18 40	20	40	20	20	20	本発明
108	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6	
	高沸点有機溶媒 S-10/S-15	S-10 7.5 S-15 2.5	30.0 10.0	4.7 14.1	18.8 56.4	13.6 40.8	21.3 63.8	
	体積粒子径 (nm)	48	51	49	56	45	60	本発明
	ポリマーワックス (g/l)	P-3 70	30	70	35	35	35	

【0333】

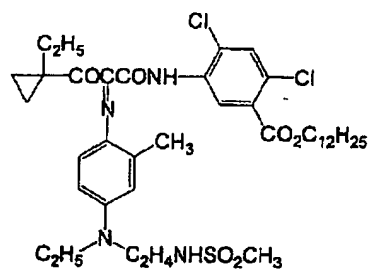
【表14】

インクセット109～116

イソット		メソット	メソット	メソット	メソット	メソット	メソット	メソット	メソット	備考
109	染料 (g/l)	M-6 5.0	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6			本発明
	高沸点有機溶媒 S-10/S-15	S-10 7.5 S-15 2.5	30.0 10.0	4.7 14.1	18.8 56.4	13.6 40.8	21.3 83.8			
	体積粒子径 (nm)	48	51	49	50	45	60			
	ジエーテックス (g/l)	P-24 50	25	50	25	25	25			
110	染料 (g/l)	M-2 3.6	M-2 14.4	CC-2 17.4	CC-2 69.6	YY-2 26.5	M-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3			比較例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 2.6 S-11 4.6	10.5 18.5	12.6 22.1	50.5 88.7	19.2 33.7	39.6 69.6			
	体積粒子径 (nm)	43	48	53	56	47	61			
	ジエーテックス (g/l)	P-2 50	25	50	25	25	25			
111	染料 (g/l)	M-2 3.6	M-2 14.4	CC-2 17.4	CC-2 69.6	YY-2 26.5	M-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3			本発明
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 2.6 S-11 4.6	10.5 18.5	12.6 22.1	50.5 88.7	19.2 33.7	39.6 69.6			
	体積粒子径 (nm)	43	48	53	56	47	61			
	ジエーテックス (g/l)	P-2 50	25	50	25	25	25			
112	染料 (g/l)	M-2 3.6	M-2 14.4	CC-2 17.4	CC-2 69.6	YY-2 26.5	M-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3			本発明
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	S-2 2.6 S-11 4.6	10.5 18.5	12.6 22.1	50.5 88.7	19.2 33.7	39.6 69.6			
	体積粒子径 (nm)	43	48	53	56	47	61			
	ジエーテックス (g/l)	P-3 25 P-30 25	12.5 12.5	25 25	12.5 12.5	12.5 12.5	12.5 12.5			
113	染料 (g/l)	M-3 3.6	M-3 14.4	CC-3 17.4	CC-3 69.6	YY-2 26.5	M-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3			比較例
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	S-9 2.9 S-24 4.3	11.5 17.3	13.9 20.9	55.7 83.5	21.2 31.8	43.6 65.5			
	体積粒子径 (nm)	42	45	50	58	47	62			
	ジエーテックス (g/l)	P-3 50	50	50	60	60	60			
114	染料 (g/l)	M-3 3.6	M-3 14.4	CC-3 17.4	CC-3 69.6	YY-2 26.5	M-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3			本発明
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	S-9 2.9 S-24 4.3	11.5 17.3	13.9 20.9	55.7 83.5	21.2 31.8	43.6 65.5			
	体積粒子径 (nm)	42	45	50	58	47	62			
	ジエーテックス (g/l)	P-3 50	50	50	60	60	60			
115	染料 (g/l)	M-3 3.6	M-3 14.4	CC-3 17.4	CC-3 69.6	YY-2 26.5	M-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3			本発明
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	S-9 2.9 S-24 4.3	11.5 17.3	13.9 20.9	55.7 83.5	21.2 31.8	43.6 65.5			
	体積粒子径 (nm)	42	45	50	58	47	62			
	ジエーテックス (g/l)	P-17 80	40	80	40	40	40			
116	染料 (g/l)	M-3 3.6	M-3 14.4	CC-3 17.4	CC-3 69.6	YY-2 26.5	M-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3			本発明
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	S-9 2.9 S-24 4.3	11.5 17.3	13.9 20.9	55.7 83.5	21.2 31.8	43.6 65.5			
	体積粒子径 (nm)	42	45	50	58	47	62			
	ジエーテックス (g/l)	P-32 50	25	50	25	25	25			

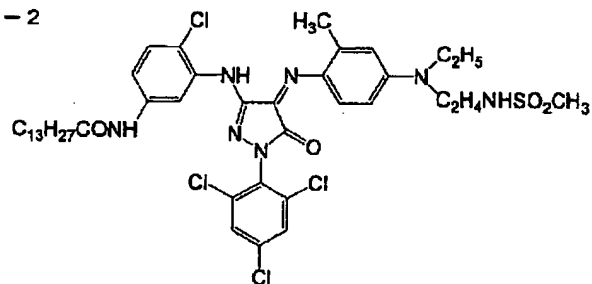
119

YY-2

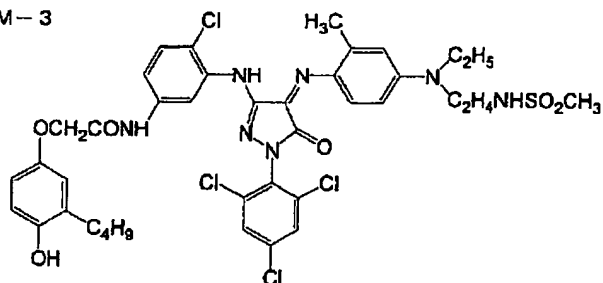


120

MM-2



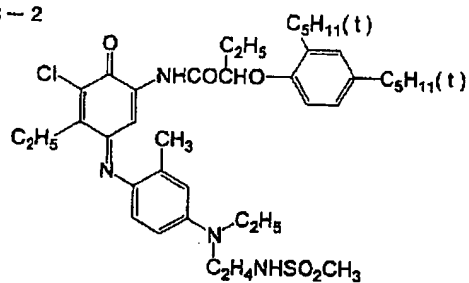
MM-3



[0335]

[化52]

CC-2



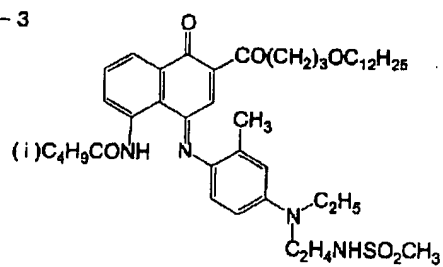
30

[0336]

[表15]

40

CC-3



インクセット117

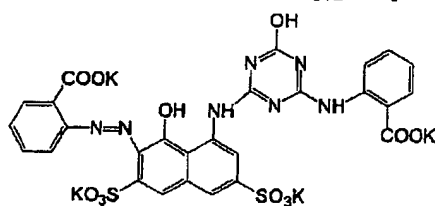
	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシア	シア	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 7.0	A-1 28.0	A-28 75	A-2 35.0	A-3 14.7 A-4 14.0	A-5 20.0 A-6 20.0 A-7 20.0 A-8 21.0
ジエチルグリオール (g/l)	150	110	130	200	160	20.0
尿素 (g/l)	37	48	—	—	—	—
グリセリン (g/l)	130	130	150	180	150	120
トリエチルグリオール ブチレート (g/l)	130	140	130	140	130	—
ジエチルグリオール ブチレート (g/l)	—	—	—	—	—	230
2-エチルヒン (g/l)	—	—	—	—	—	80
キシリトール (g/l)	10.5	11.5	11.1	9.8	—	—
キシリトール (g/l)	—	—	—	—	9.0	8.5
ヒンナール (g/l)	6.9	7.4	6.8	6.7	0.8	17.9
ベンゾトリアゾール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

脱イオン水を加え1リッターとする。

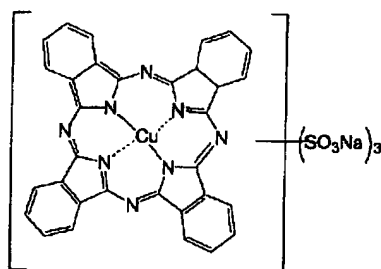
【0337】

* * 【化53】

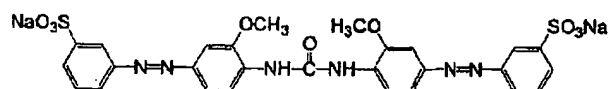
A-1



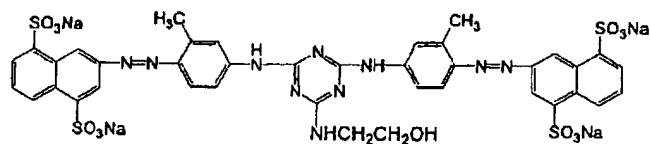
A-2



A-3



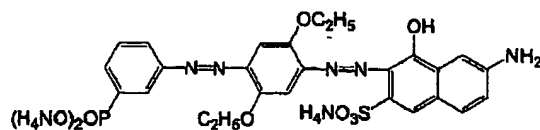
A-4



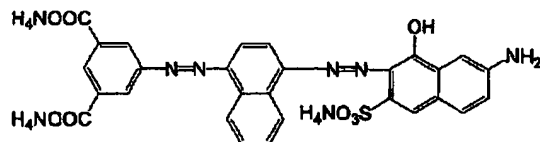
【0338】

* * 【化54】

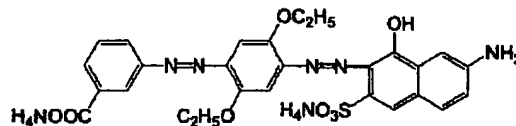
A-5



A-6



A-7



【0339】＜画像記録及び評価＞作製したインクセット101～117を、インクジェットプリンターPM670C（EPSON（株）製）のカートリッジに充填し、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富士写真フイルム（株）製）に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0340】－印刷性能①－

カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙20枚に画像を出

かし、印字の乱れを以下の基準で評価した。

- A：印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。
B：印字の乱れのある出力が発生した。
C：印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0341】－印刷性能②－

カートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【0342】－乾燥性－

乾燥性は、印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価し、乾燥性が良好なものを○、良好でないものを

－細線の滲み－

細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて滲みの評

価①を行った。ブラックについては、マゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線をさらに印字し、目視にて2色の接触による滲みの評価②も行った。滲みがないものを○、滲みがあるものを×とした。

【0343】－耐水性－

耐水性については、得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを目視にて評価した。滲みがあるものを○、滲みがないものを×とした。

－画像堅牢性－

画像堅牢性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、暗熱保存性、即ち、以下に示す色残存率（％）を測定することにより評価を行った。80℃－10％RHの条件において、14日間試料を保存した場合の前後の濃度比率を、以下の方法で色残存率（％）として求めた。

色残存率（％）＝（80℃－10％RH 14日放置後の濃度）／印字直後の濃度×100

評価は、色残存率が80～100％の場合をA、60～80％の場合をB、40～60％の場合をC、40％以下の場合をDとして、4段階の評価を行った。得られた評価結果を表16及び17に示す。

【0344】

【表16】

125

126

インクセット	印字性能①	印字性能②	乾燥性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	耐水性	備考
101	A	A	○	○	○	○	比較例
102	A	A	○	○	○	○	本発明
103	A	A	○	○	○	○	本発明
104	A	A	○	○	○	○	本発明
105	A	A	○	○	○	○	本発明
106	A	B	○	○	○	○	比較例
107	A	A	○	○	○	○	本発明
108	A	A	○	○	○	○	本発明
109	A	A	○	○	○	○	本発明
110	A	B	○	○	○	○	比較例
111	A	A	○	○	○	○	本発明
112	A	A	○	○	○	○	本発明
113	A	B	○	○	○	○	比較例
114	A	A	○	○	○	○	本発明
115	A	A	○	○	○	○	本発明
116	A	A	○	○	○	○	本発明
117	A	A	×	×	×	×	比較例

【0345】

* * 【表17】

インクセット	色残存率(%)				備考
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	
101	C	C	C	C	比較例
102	B	B	B	B	本発明
103	B	B	B	B	本発明
104	B	B	B	B	本発明
105	B	B	B	B	本発明
106	B	B	B	B	比較例
107	A	A	A	A	本発明
108	A	A	A	A	本発明
109	A	A	A	A	本発明
110	C	D	D	D	比較例
111	B	C	C	C	本発明
112	B	C	C	C	本発明
113	C	D	D	D	比較例
114	B	C	C	C	本発明
115	B	C	C	C	本発明
116	B	C	C	C	本発明
117	B	C	C	B	比較例

【0346】（実施例2）実施例1で作製したものと
同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850
（CANON（株）製）のカートリッジに詰め、同機に
て画像をインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富
士写真フイルム（株）製）にプリントし、実施例1と同
様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得ら
れた。

【0347】実施例1及び2の結果から明らかなよう
に、本発明のインクジェット記録用インクを用いた実施
例のインクセットは、印字性能、乾燥性及び耐水性に優
れ、細線を出力する際の性能も滲みがなく優れていた。
また、画像堅牢性の改良効果が顕著であった。即ち、本
発明のインクジェット用インクが受像材料に吐出された
場合、油滴とポリマーラテックスとでは、受像材料上で

30 の染込み性に差があり、ポリマーラテックスが油溶性染
料と外界との接触を絶つ効果を奏するため、油溶性染料
の退色性が改善され、画像堅牢性が高まったものと考え
られる。

【0348】（実施例3）

<インクセット201の作製>実施例1のインクセット
101の作製過程において、紫外線吸収剤UV1～UV
5を用いないこと以外は、全く同じ作製法を用いて、表
18に示すようなライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシ
アン、シアン、イエロー、ブラックの各比較用インクセ
ット201を作製した。

【0349】

【表18】

インクセット201

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシア	シア	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	M-6 5.00	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 3.6 S-2 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3
ジオキソリン酸 (g/l)	3.13	12.5	5.8	23.3	17.0	26.4
ジエチレングリコール (g/l)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
尿素 (g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン (g/l)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
サフイーノール465 (g/l)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
トリエタノールアミン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒子径 (nm)	42	48	51	50	43	58

【0350】＜インクセット202の作製＞さらに、インクセット201に対して、用いる染料種を表19に示すように変更して、比較用インクセット202を作製した。

【0351】＜インクセット203～205の作製＞前記インクセット202の作製過程において、脱イオン水を加えた後、表19に示す本発明のポリマーラテックスを加えた以外はインクセット202と同様にして、本発明のインクセット203～205を作製した（なお、添加する脱イオン水と本発明のポリマーラテックスの総液量を一定とした。また、表19に示したポリマーラテックスの質量は、インク1リットル中のポリマー固形分を表す。）。

【0352】＜インクセット206～209の作製＞次に、インクセット202の染料、高沸点有機溶媒の種類及び量を表19に示すように変えた以外はインクセット202と同様にして、比較用インクセット206を作製した。さらに、この比較用インクセットについて、前記インクセット203～205と同様の手法で、表19に示す本発明のポリマーラテックスを添加し、比較インクセット206に対応する本発明のインクセット207～209を作製した。なお、水溶性染料を用いた比較用のインクセットとしては前記表15のインクセット117をそのまま用いた。

【0353】

【表19】

インクセット201~209

インクセット	染料 (g/l)	青 (g/l)	赤 (g/l)	黄 (g/l)	青 (g/l)	赤 (g/l)	黄 (g/l)	青 (g/l)	赤 (g/l)	黄 (g/l)	備考
201	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm)	M-6 5.0 S-2 3.8 S-11 6.3 42	M-6 20.0 15.0 25.0 48	C-1 9.3 7.0 11.8 51	C-1 37.2 27.9 47.0 50	Y-1 27.2 20.4 34.0 43	M-6 10.0 Y-1 13.6 31.7 53.3 58	C-1 18.6			比較例
202	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm)	a-17 5.0 S-2 3.8 S-11 6.3 40	a-17 20.0 15.0 25.0 49	C-114 10.5 7.0 11.8 45	C-114 42.0 27.9 47.0 53	Y-1 27.2 20.4 34.0 43	a-17 10.0 Y-1 13.6 31.7 53.3 58	C-114 21.0			比較例
203	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm)	a-17 5.0 S-2 3.8 S-11 6.3 40	a-17 20.0 15.0 25.0 49	C-114 10.5 7.0 11.8 45	C-114 42.0 27.9 47.0 53	Y-1 27.2 20.4 34.0 43	a-17 10.0 Y-1 13.6 31.7 53.3 58	C-114 21.0			本発明
204	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm)	a-17 5.0 S-2 3.8 S-11 6.3 40	a-17 20.0 15.0 25.0 49	C-114 10.5 7.0 11.8 45	C-114 42.0 27.9 47.0 53	Y-1 27.2 20.4 34.0 43	a-17 10.0 Y-1 13.6 31.7 53.3 58	C-114 21.0			本発明
205	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm)	a-17 5.0 S-2 3.8 S-11 6.3 40	a-17 20.0 15.0 25.0 49	C-114 10.5 7.0 11.8 45	C-114 42.0 27.9 47.0 53	Y-1 27.2 20.4 34.0 43	a-17 10.0 Y-1 13.6 31.7 53.3 58	C-114 21.0			本発明
206	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-10/S-15 体積粒子径 (nm)	a-3 5.0 S-10 7.5 S-15 2.5 42	a-3 20.0 30.0 10.0 46	C-105 9.8 4.7 14.1 44	C-105 37.2 18.8 56.4 51	Y-1 27.2 13.6 40.8 42	a-3 10.0 Y-1 13.6 21.3 63.8 59	C-105 18.6			比較例
207	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-10/S-15 体積粒子径 (nm)	a-3 5.0 S-10 7.5 S-15 2.5 42	a-3 20.0 30.0 10.0 46	C-105 9.3 4.7 14.1 44	C-105 37.2 18.8 56.4 51	Y-1 27.2 13.6 40.8 42	a-3 10.0 Y-1 13.6 21.3 63.8 59	C-105 18.6			本発明
208	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-10/S-15 体積粒子径 (nm)	a-3 5.0 S-10 7.5 S-15 2.5 42	a-3 20.0 30.0 10.0 46	C-105 9.3 4.7 14.1 44	C-105 37.2 18.8 56.4 51	Y-1 27.2 13.6 40.8 42	a-3 10.0 Y-1 13.6 21.3 63.8 59	C-105 18.6			本発明
209	染料 (g/l) 高沸点有機溶媒 S-10/S-15 体積粒子径 (nm)	a-3 5.0 S-10 7.5 S-15 2.5 42	a-3 20.0 30.0 10.0 46	C-105 9.3 4.7 14.1 44	C-105 37.2 18.8 56.4 51	Y-1 27.2 13.6 40.8 42	a-3 10.0 Y-1 13.6 21.3 63.8 59	C-105 18.6			本発明

【0354】＜画像記録及び評価＞これらのインクセット201~209、117を実施例1と同様に、インクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富士写真フイルム（株）製）に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0355】印刷性能、乾燥性、細線の滲みについて、実施例1と同じ条件、評価基準での評価を行った。

一画像堅牢性一

画像堅牢性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

（1）暗熱保存性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、80℃-15%RHの条件下に14日間に試料を保存した後、再び画像濃度Ci

を測定し、色残存率Cf/Ci*100を求めた。

（2）耐オゾン性については、オゾン濃度0.5ppmの条件下に14日間試料を保存し、保存前後での濃度の比率を、上記の暗熱保存性と同様の方法で画像濃度測定を行い、色残存率を求めた。暗熱保存性、耐オゾン性の各測定を行なった結果を色残存率の数値に従って、下記の5段階で評価した。

色残存率	90~100%	A
	80~ 90%	B
	60~ 80%	C
	40~ 60%	D
	40%以下	E

得られた結果を表20及び21に示す。

【0356】

【表20】

131

132

インクセット	印字性能①	印字性能②	乾燥性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	耐水性	備考
201	A	B	○	○	○	○	比較例
202	A	B	○	○	○	○	比較例
203	A	A	○	○	○	○	本発明
204	A	A	○	○	○	○	本発明
205	A	A	○	○	○	○	本発明
206	A	B	○	○	○	○	比較例
207	A	A	○	○	○	○	本発明
208	A	A	○	○	○	○	本発明
209	A	A	○	○	○	○	本発明
117	A	A	×	×	×	×	比較例

【0357】

10【表21】

インクセット	色残存率 (%)								備考
	イエロー		マゼンタ		シアン		ブラック		
	暗熱	ザン	暗熱	ザン	暗熱	ザン	暗熱	ザン	
201	D	C	D	D	D	C	D	C	比較例
202	D	C	B	B	B	B	D	C	比較例
203	B	B	A	A	A	A	B	B	本発明
204	B	B	A	A	A	A	B	B	本発明
205	B	B	A	A	A	A	B	B	本発明
206	C	C	B	B	B	B	C	C	比較例
207	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
208	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
209	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
117	C	C	D	D	D	D	C	C	比較例

【0358】本発明のインク組成物を用いた場合、優れた印刷性能、耐水性が得られ、かつ画像堅牢性の改良効果が顕著であることが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能についても、滲みがなく優れていた。

【0359】(実施例4) 実施例3で作製した同じインクを、インクジェットプリンターB J-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例3と同様な評価を行ったところ、実施例3と同様な結果が得られた。

【0360】

【発明の効果】本発明によれば、前記従来における諸問※

※題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ耐水性、画像堅牢性にも優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ耐水性、画像堅牢性にも優れるインクジェット記録用インク、及び、該インクジェット記録用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 41 M 5/00		C 09 B 29/09	B
C 09 B 29/09			C
		47/067	
47/067		47/073	
47/073		55/00	B
55/00		67/46	A
67/46		C 09 D 11/00	
C 09 D 11/00		B 41 J 3/04	101 Y

(72)発明者 矢吹 嘉治
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA52 BA56 BA59 BA60

4J039 BC12 BC16 BC20 BC33 BC36

BC44 BC50 BC51 BC54 BC60

BE07 BE12 CA06 EA10 EA15

EA16 EA19 EA21 EA35 EA38

EA42 EA47 GA24